Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **IX**, 1.

ELEKTROMETRISCHE MESSUNGEN MIT WASSERSTOFFELEKTRODEN IN MISCHUNGEN VON SÄUREN UND BASEN MIT SALZEN

DIE DISSOZIATIONSKONSTANTEN VON WASSER, PHOSPHORSÄURE, CITRONENSÄURE UND GLYCIN

VON

NIELS BJERRUM UND AUGUSTA UNMACK

KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1929

Bezeichnungen.

[X] molare Konzentration (Mol pro Liter bei 18°) der Molekülsorte X. Für solvatisierte Moleküle (und Ionen) die Summe der Konzentrationen der solvatisierten und der unsolvatisierten Moleküle (und Ionen).

A_X Aktivität der Molekülsorte X (Skala definiert durch $A_X = [X]$ in unendlich verdünnter Lösung).

f_X Aktivitätskoeffizient von X ($= A_X/[X]$).

c_X Gesamtkonzentration (analytisch bestimmbare) des Atoms oder der Atomgruppe X (Grammatome pro Liter bei 18°).

c Ionennormalität der Lösung.

μ Ionenstärke der Lösung.

N Neutralisationsgrad einer Säure (Äquivalente Base anwesend pro Mol Säure).

K_0 vollständige Dissoziationskonstante einer Säure, berechnet aus den Aktivitäten der betreffenden Stoffe (K_0', K_0'', K_0''' 1., 2. und 3. Dissoziationskonstante der betreffenden Säure).

K_c Konzentrationsdissoziationskonstante, berechnet aus den molaren Konzentrationen der betreffenden Stoffe.

K unvollständige Dissoziationskonstante berechnet aus der Aktivität A_H der Wasserstoffionen und den molaren Konzentrationen der übrigen Stoffe.

E_{760} Potential (in Volt) einer Kette, umgerechnet auf trocknen Wasserstoff von 760 mm Quecksilberdruck (positiv, falls die linksstehende Elektrode positiv ist).

K_{Fl} Korrektion (in Volt) für die Flüssigkeitspotentiale.

E Potential (in Volt) einer Kette umgerechnet auf trocknen Wasserstoff von 760 mm Druck und korrigiert für die Flüssigkeitspotentiale.

E_0 Potential (in Volt) der 0,1 molaren KCl-Kalomelelektrode gegen eine Normalwasserstoffelektrode (Wasserstoff von 760 mm Druck gegen eine Lösung mit Wasserstoffionenaktivität $A_H = 1$, Flüssigkeitspotentiale eliminiert).

E_{0,c,c_H} vorläufiger E_0-Wert berechnet aus E unter Annahme von $A_H = c_H$ in der betreffenden Lösung von Ionennormalität c und Wasserstoffionenkonzentration c_H.

$E_{0,c}$ Grenzwert von E_{0,c,c_H} für $c_H \to 0$.

$p..$ $= -\log_{10}..$ ($pK = -\log_{10} K$ u. s. w.).

p_H Wasserstoffionenexponent, berechnet mit dem konventionellen Sörensen-Clarkschen E_0-Wert.

Berichtigung.

Zu Seite 35, 5. Linie von oben:

Die Elektroden der angegebenen Kette wurden mit Kupferdraht verbunden. Der Temperaturfall lag also in Kupfer und nicht in Quecksilber. Die Lage des Temperaturfalles ist indessen recht unwesentlich, da die thermoelektrische Kraft Quecksilber/Kupfer nur etwa 0,0075 Millivolt pro Grad beträgt.

MITTEILUNG AUS DEM CHEMISCHEN LABORATORIUM DER KÖNIGLICH TIERÄRZTLICHEN UND LANDWIRTSCHAFTLICHEN HOCHSCHULE IN KOPENHAGEN

I. Übersicht.

1. Die unten besprochenen Untersuchungen sind in der Hauptsache experimenteller Natur. Sie bestehen in Messungen der elektromotorischen Kraft von Ketten, die in folgender Weise zusammengestellt sind:

$$\text{Hg} \mid \text{HgCl, 0,1 mol. KCl} \mid \text{3,5 mol. KCl} \mid \text{Säure (oder Base)} + \text{Salz} \mid H_2Pt.$$

Der eine von uns hat schon früher Messungen dieser Art ausgeführt[1]. Eine umfassende Untersuchung solcher Ketten wurde 1909 von S. P. L. Sørensen[2] veröffentlicht, und diese Untersuchung ist später durch eine Arbeit von S. P. L. Sørensen und K. Linderstrøm-Lang[3] ergänzt worden. Auch von vielen anderen Seiten wurden solche Messungen ausgeführt. Namentlich durch Harneds[4] Untersuchungen haben wir ein wichtiges Versuchsmaterial erhalten.

In der Hauptsache sind es die schon von Sørensen und von Harned untersuchten Säuren und Basen, die wir einer

[1] N. Bjerrum, Zeitschr. physik. Ch. **53** (1905), 428; **59** (1907), 336; **72** (1910), 724. Studier over basiske Kromiforbindelser, Diss. Kopenhagen 1908.

[2] S. P. L. Sørensen, Compt. rend. Lab. Carlsberg, Kopenhagen **8** (1909—10).

[3] S. P. L. Sørensen und K. Linderstrøm-Lang, Compt. rend. Lab. Carlsberg, Kopenhagen **15**, Heft 6 (1924).

[4] H. S. Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. **37** (1915), 2460, Journ. Physic. Chem. **30** (1926), 434.

erneuten und erweiterten Untersuchung unterzogen haben. Wir haben dabei darauf Gewicht gelegt, die untersuchten Mischungen bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen zu messen.

2. Bei den Messungen wurden Wasserstoffelektroden gegen eine Kalomelelektrode gemessen. Wir haben deshalb (im II. Teil) verschiedene Kalomelelektroden einer sorgfältigen Untersuchung in Bezug auf Reproduzierbarkeit und Haltbarkeit unterworfen. Folgt man den von uns gemachten Angaben, so sind diese Elektroden bei 18° auf 0,1—0,2 Millivolt reproduzierbar und monatelang haltbar. Bei 25° und 37° zeigten sie sich etwas weniger haltbar (vgl. Tabelle 7 und 8).

Wir haben vorgezogen unsere Messungen mit einer 0,1 molaren KCl-Kalomelelektrode auszuführen. Um Messungen gegen andere Kalomelelektroden auf diese Elektrode umrechnen zu können, haben wir in den Tabellen 9 und 10 eine Zusammenstellung der Spannungsunterschiede zwischen Kalomelelektroden mit 0,1 mol., 1 mol., 3,5 mol. und gesättigter KCl-Lösung bei den Temperaturen 0°, 18°, 25°, 37° gegeben.

3. In den gemessenen Ketten ist die elektromotorische Kraft die Summe der Elektrodenpotentiale und der Flüssigkeitspotentiale. Bestimmt man durch Berechnung die Flüssigkeitspotentiale, so kann man aus den Kettenpotentialen die reinen Elektrodenpotentiale berechnen. Aus den Elektrodenpotentialen kann man dann weiter nach der Nernstschen Formel relative Werte für die Wasserstoffionenaktivitäten in den untersuchten Lösungen berechnen.

Das Verfahren, das bei der Berechnung der Flüssigkeitspotentiale von uns angewandt wurde, ist in III. Teil näher beschrieben. Bei der Berechnung wurde Hender-

sons Formel angewandt. Es wurde angenommen, dass die anwesenden starken Elektrolyte vollständig dissoziiert waren. Die interionischen Kräfte wurden insofern berücksichtigt, als die für die betreffende Lösung geltenden Ionenbeweglichkeiten eingesetzt wurden.

4. Die in dieser Weise erhaltenen H^+-Aktivitäten bedürfen einer näheren Erklärung. Auf rein thermodynamischem Wege ist es unmöglich aus Messungen von Ketten ohne oder mit Flüssigkeitspotentialen individuelle Aktivitäten von einzelnen Ionen zu bestimmen. Diese Tatsache wird durch die Untersuchungen von H. S. HARNED[1] beleuchtet und ist namentlich von P. B. TAYLOR[2] deutlich ausgesprochen und diskutiert worden[3]. Thermodynamisch ist es nicht möglich, die Flüssigkeitspotentiale in einer Kette zu berechnen ohne die individuellen Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Ionen zu kennen, und umgekehrt kann man die individuellen Aktivitätskoeffizienten aus Kettenpotentialen nicht berechnen ohne die Flüssigkeitspotentiale zu kennen.

Nur wenn man eine thermodynamisch nicht begründete Annahme einführt, ist es möglich bestimmte individuelle Ionenaktivitätskoeffizienten und Flüssigkeitspotentiale zu erhalten. Eine solche Annahme kann bis zu einem gewissen Grad willkürlich gemacht werden. Prinzipiell ist es erlaubt die Flüssigkeitspotentiale aller anderen Lösungen bei Berührung mit einer bestimmten, ausgewählten Lösung gleich Null zu setzen. Man konnte z. Beispiel festsetzen, dass eine 3,5 molare KCl-Lösung in Wasser gegen alle anderen Lösungen das Flüssigkeitspotential Null besitzt, oder

[1] H. S. HARNED, Journ. Physical Chem. **29** (1926), 433.

[2] P. B. TAYLOR, Journ. Physical Chem. **31** (1927), 1478.

[3] Vgl. auch zwei unter Druck befindlichen Arbeiten von E. A. GUGGENHEIM (Journ. physic. Chem. **33** (1929) und Journ. Amer. Chem. Soc.).

dass die Elimination des Flüssigkeitspotentials durch Extrapolation aus Messungen mit 3,5 und mit 1,75 mol. KCl-Lösung als genau betrachtet wird. Eine dieser Annahmen wird hinreichend sein, um die Berechnung aller anderen Flüssigkeitspotentiale und aller individuellen Ionenaktivitätskoeffizienten zu ermöglichen.

Die mit diesen Annahmen erhaltenen Ionenaktivitätskoeffizienten werden aber in einer gewissen Beziehung unpraktisch sein. Die Kalium- und die Chlorionen in Kaliumchlorid wandern (diffundieren) nicht genau gleich schnell. Deshalb werden die erhaltenen individuellen Ionenaktivitäten mit steigender Verdünnung fortlaufend Abweichungen von der Proportionalität mit den Ionenkonzentrationen zeigen. Wir werden nicht Ionenaktivitätskoeffizienten erhalten, die mit steigender Verdünnung gegen einen bestimmten Grenzwert konvergieren. Berechnet man aber die Flüssigkeitspotentiale zwischen der 3,5 molaren KCl-Lösung und den anderen Lösungen nach Hendersons Formel in der oben angedeuteten Weise, so fällt diese Unannehmlichkeit weg[1].

Die in dieser Abhandlung berechneten Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten von einzelnen Ionen sind also mit dem von uns angewandten Verfahren zur Bestimmung von Flüssigkeitspotentialen aufs innigste verknüpft. Zusammen bilden sie ein zwar willkürliches, aber in sich konsequentes und thermodynamisch widerspruchsfreies System. Alle mit diesem System berechneten Grössen, die ohne der oben genannten willkürlich gewählten Hilfsannahme bestimmbar

[1] In Lösungen, in welchen die mittleren Aktivitätskoeffizienten der anwesenden Elektrolyte alle gleich gross sind, können unsere individuellen Ionenaktivitätskoeffizienten trotzdem Abweichungen von diesem gemeinsamen Wert zeigen, die durch ungleich grosse Ionenbeweglichkeiten bedingt werden (E. A. Guggenheim l. c.).

sind (vollständige Dissoziationskonstanten, Konzentrationskonstanten, mittlere Ionenaktivitätskoeffizienten für Elektrolyte, E_0-Werte), sind ganz zuverlässig. Die Willkürlichkeit des Systems macht sich nur geltend bei Zahlenwerten, die einer thermodynamischen Kontrolle unzugänglich sind (einzelne Ionenaktivitätskoeffizienten, unvollständige Dissoziationskonstanten u. dergl.).

5. Die Skala, in welcher die Aktivitäten angegeben werden, wird gewöhnlich in der Weise definiert, dass Aktivität und Konzentration bei genügend grossen Verdünnungen zusammenfallen. Um unsere relativen H^+-Aktivitäten nach dieser Skala umrechnen zu können, haben wir im IV. Teil Messungen von H^+-Aktivitäten in verdünnten Salzsäuren ohne und mit Zusatz von Alkalichloriden vorgenommen. Wir haben dabei unsere Messungen auf sehr verdünnte Lösungen ausgedehnt, um so nahe wie möglich an das Gebiet zu kommen, in welchem Aktivität und Konzentration einander proportional werden, so dass nur eine kleine Extrapolation nötig ist, um die Aktivitätsskala festzulegen.

Bei Messungen in stark verdünnten Lösungen stösst man indessen auf zwei Schwierigkeiten. Erstens können die Kettenpotentiale in diesen Lösungen nicht so genau wie in den konzentrierteren gemessen werden. Zweitens wird die Berechnung der Flüssigkeitspotentiale in Ketten mit stark verdünnten Lösungen in beträchtlichem Grade unsicher, weil die Überführungszahl des Kaliumions in Kaliumchlorid nicht genügend genau bekannt ist. Aus diesen zwei Gründe ist es nicht gelungen die H^+-Aktivitäten mit so grosser Sicherheit in der gewünschten Skala anzugeben, wie ursprünglich gehofft wurde.

Praktisch gesprochen bedeuten diese Umstände, dass

das Potential (E_0) der angewandten 0,1 mol. KCl-Kalomelelektrode gegen eine Normalwasserstoffelektrode nicht mit so grosser Sicherheit, wie wir zuerst gehofft hatten, bestimmt werden konnte.

Bei der Extrapolation auf unendliche Verdünnung haben wir angenommen, dass der Aktivitätskoeffizient des Wasserstoffions, $f_H = A_H/[H^+]$, sich mit zunehmender Verdünnung dem Grenzwert 1 nach dem Debye-Hückel'schen Quadratwurzelgesetz nähert, und bei der Berechnung der Flüssigkeitspotentiale haben wir mit der Überführungszahl 0,497 für Kaliumion in Kaliumchlorid gerechnet. Mit diesen Annahmen kommt man zu folgenden Werten für E_0, das Potential einer 0,1 mol. KCl-Kalomelelektrode gegen eine Normalwasserstoffelektrode (Wasserstoffpartialdruck 760 mm Hg, Wasserstoffionenaktivität 1):

t	0°	18°	25°	37°
E_0	0,3351	0,3360	0,3360	0,3354

Hätten wir mit einer 0,005 niedrigeren Überführungszahl gerechnet, so wären die Werte etwa um 1 Millivolt kleiner ausgefallen. Diese an und für sich bedauerliche Unsicherheit spielt glücklicherweise keine grössere Rolle bei den nachfolgenden Berechnungen der Dissoziationskonstanten. Da die Messungen, aus welchen diese Dissoziationskonstanten berechnet werden, in ähnlicher Weise wie die Messungen in Salzsäure gehandhabt werden, so heben sich die eventuellen Fehler gegenseitig auf. Misst man nur in genügend verdünnten Lösungen (und experimentell genügend genau), so kann man trotz der vorhandenen Unsicherheit in der Bestimmung von E_0 Bestimmungen der Dissoziationskonstanten von jeder gewünschten Genauigkeit erhalten.

Die mit den oben für E_0 angegebenen Werten berechneten H^+-Aktivitäten werden wir mit A_H und die entsprechen-

den H^+-Exponenten mit $-\log A_H$ oder pA_H bezeichnen. Mit dem Symbole p_H bezeichnen wir nur H^+-Exponenten, die mit SØRENSENS und CLARKS konventionell festgelegten E_0-Werten berechnet sind. Am Schluss des IV. Teils wird eine Übersicht über die bisher vorgeschlagenen Werte von E_0 gegeben, und wir gehen dabei auf den Unterschied zwischen pA_H und p_H etwas näher ein.

6. Aus unseren Messungen in HCl, in HCl + NaCl und in HCl + KCl haben wir Formeln für den individuellen Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions in HCl, NaCl und KCl berechnet. Diese Formeln sind wertvoll bei der Berechnung von H^+-Konzentrationen in Lösungen mit bekannten H^+-Aktivitäten, bezw. mit gemessenen Wasserstoffelektrodenpotentialen.

7. Um die Dissoziationskonstanten von Wasser, von Phosphorsäure, von Citronensäure und von Glycin zu bestimmen, haben wir Ketten mit alkalischen Lösungen (in Teil V), mit Phosphatgemischen (in Teil VI), mit Citratgemischen (in Teil VII), und mit Glycingemischen (in Teil VIII) gemessen.

Aus diesen Messungen wurden erstens die p_H-Werte in den untersuchten Lösungen berechnet (siehe die Tabellen 54—65, 75—86, 95—110).

Zweitens wurden aus diesen Messungen Dissoziationskonstanten, Ionenaktivitätskoeffizienten und Dissoziationswärmen berechnet.

8. Bei der Berechnung der Dissoziationskonstanten wurde zwischen drei verschiedenen Arten von Konstanten unterschieden. Betrachtet man die Dissoziation einer Säure HS, so kann man eine Dissoziationskonstante K_0 definieren:

$$K_0 = \frac{A_H \cdot A_S}{A_{HS}} \qquad (I, 1)$$

(A_X = Aktivität der Molekülsorte X). Der Zahlenwert dieser Konstante muss infolge seiner Definition unabhängig von der Zusammensetzung der Lösung sein. Man hat diese Konstante die Aktivitätskonstante oder die thermodynamische Konstante genannt. Wir werden sie die vollständige Dissoziationskonstante nennen.

Als Konzentrationskonstante werden wir die Grösse K_c bezeichnen:

$$K_c = \frac{[H^+]\,[S^-]}{[HS]}. \qquad (I, 2)$$

([X] = mol. Konz. (in Mol pro Liter) der Molekülsorte X). Als unvollständige Dissoziationskonstante bezeichnen wir endlich eine Grösse K definiert durch

$$K = \frac{A_H \cdot [S^-]}{[HS]}. \qquad (I, 3)$$

Bei der Definition der unvollständigen Konstante wird also mit der Aktivität der Wasserstoffionen und mit molaren Konzentrationen der übrigen Reaktionsteilnehmer gerechnet.

Die Konzentrationskonstante und die unvollständige Konstante ändern sich beide mit der Zusammensetzung der Lösung. Führen wir den Aktivitätskoeffizienten (f_X) ein:

$$f_X = \frac{A_X}{[X]} \qquad (I, 4)$$

so gilt:

$$K_0 = K\frac{f_{S^-}}{f_{HS}} = K_c\frac{f_{H^+}\,f_{S^-}}{f_{HS}}. \qquad (I, 5)$$

Da die Aktivitätskoeffizienten nach der gewöhnlich angewandten Definition der Aktivitätsskala mit zunehmender Verdünnung gegen 1 konvergieren, so müssen (I, 5) nach sowohl K wie K_c bei zunehmender Verdünnung gegen K_0 konvergieren.

Bei der Dissoziation des Wassers rechnen wir mit einer vollständigen Dissoziationskonstante:

$$K_0(H_2O) = \frac{A_H \cdot A_{OH^-}}{A_{H_2O}} \qquad (I, 6)$$

(A_{H_2O} = Aktivität des Wassers in einer Skala, in welcher die Aktivität des reinen Wassers gleich 1 ist), einer Konzentrationskonstante:

$$K_c(H_2O) = [H^+][OH^-] \qquad (I, 7)$$

und einer unvollständigen Dissoziationskonstante:

$$K(H_2O) = A_H[OH^-]. \qquad (I, 8)$$

9. Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung unserer Werte, für die vollständigen Dissoziationskonstanten. Betreffens der Formeln für die unvollständigen Konstanten und für die Konzentrationskonstanten verweisen wir auf die späteren Abschnitte. Dort wird man auch unsere Werte mit den Resultaten älterer Messungen anderer Forscher zusammengestellt finden.

Tabelle 1.

Werte von $pK_0 = -\log K_0$.

(K_0 = vollständige Dissoziationskonstante).

	0°	18°	25°	37°
Wasser	14,926	14,222	13,980	13,590
Phosphorsäure 1	—	2,120	2,161	2,232
— 2	—	7,227	7,207	7,165
— 3	—	12,465	12,325	12,180
Citronensäure 1	—	3,087	3,057	3,042
— 2	—	4,769	4,759	4,747
— 3	—	6,398	6,400	6,424
Glyciniumion (Aminoessigsäure) 1	2,420	2,347	2,332	2,276
Glyciniumion (Aminoessigsäure) 2	10,478	9,965	9,779	9,466

Auf der Grundlage dieser Bestimmungen lassen sich folgende Formeln für die Temperaturabhängigkeit der pK_0-Werte aufstellen:

Wasser	pK_0	$= 14{,}926 - 0{,}0420\ t + 0{,}00016\ t^2$	(0°—37°)
Phosphorsäure....	pK_0'	$= 2{,}120 + 0{,}0059\ (t - 18)$	(18°—37°)
	pK_0''	$= 7{,}228 - 0{,}0033\ (t - 18)$	—
	pK_0'''	$= 12{,}45 - 0{,}015\ (t - 18)$	—
Citronensäure	pK_0'	$= 3{,}081 - 0{,}0024\ (t - 18)$	—
	pK_0''	$= 4{,}769 - 0{,}0012\ (t - 18)$	—
	pK_0'''	$= 6{,}395 + 0{,}0014\ (t - 18)$	—
Glyciniumion.....	pK_0'	$= 2{,}420 - 0{,}0039\ t$	(0°—37°)
(Aminoessigsäure)	pK_0''	$= 10{,}478 - 0{,}0295\ t + 0{,}00006\ t^2$	—

10. Aus den gefundenen Änderungen der unvollständigen Dissoziationskonstanten K mit der Zusammensetzung der Lösung haben wir die Ionenaktivitätskoeffizienten berechnet.

Nach Gleichung (I, 5) gilt

$$f_S^- = f_{HS} \cdot \frac{K_0}{K}. \qquad (I, 9)$$

Wir setzen nun die Aktivitätskoeffizienten der ungeladenen Moleküle gleich eins. Diese Annahme ist gewiss etwas willkürlich; sie ist aber in mässig verdünnten Lösungen ($c < 0{,}1$ mol.) sicher annähernd richtig. Mit ihrer Hilfe und mit Hilfe der Werte von K_0 und K können wir dann die Aktivitätskoeffizienten der einfach geladenen Ionen und aus ihnen wieder in ähnlicher Weise die Aktivitätskoeffizienten der höher geladenen Ionen berechnen.

Wir haben die Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten von der Zusammensetzung der Lösung durch zwei verschiedene Formelsysteme ausgedrückt.

In dem einen System werden die Aktivitätskoeffizienten als Funktionen der Ionenstärke mittels Quadratwurzelformeln folgender Form ausgedrückt:

$$pf^1 = -\log f = z^2 A \sqrt{\mu} - B\mu \qquad (I, 10)$$

(z ist die Valenz des Ions, A eine durch die DEBYE-HÜCKEL-sche Theorie gegebene und B eine den Messungen angepasste Zahlenkonstante). Diese Art von Formeln ist für verdünnte Lösungen besonders geeignet und deshalb zur Extrapolation auf die Verhältnisse bei der Konzentration Null vortrefflich.

In einem anderen System von Formeln haben wir die Aktivitätskoeffizienten als Funktionen von der Ionennormalität ausgedrückt und dabei Kubikwurzelformeln von folgender Form angewandt:

$$pf = A \sqrt[3]{c} - Bc + C \qquad (I, 11)$$

(A, B und C sind den Messungen angepasste Konstanten).

Sind die Messungen nicht auf höher als c = 0,1 liegende Konzentrationen ausgedehnt, so haben wir die Kubikwurzelformel in der einfacheren Form

$$pf = A \sqrt[3]{c} + C \qquad (I, 12)$$

angewandt.

Die Kubikwurzelformeln sind ausgezeichnete Interpolationsformeln, die in dem ganzen untersuchten Konzentrationsgebiet von etwa 0,001 normal aufwärts bis 1,5 normal angewandt werden können.

Für beide Formelsysteme gilt, dass sie mit Vorsicht angewandt werden müssen, wenn die vorhandenen Ionen nicht dieselben sind, die bei unseren Messungen anwesend waren.

Wir haben davon Abstand genommen, Formeln von der komplizierteren HÜCKEL'schen[2] Form anzuwenden,

$$pf = \frac{z^2 A \sqrt{\mu}}{1 + b\sqrt{\mu}} - B\mu, \qquad (I, 13)$$

[1] Einem von L. MICHAELIS eingeführten Gebrauch folgend werden wir allgemein den Operator $-\log_{10} \ldots$ mit p ... bezeichnen.

[2] E. HÜCKEL, Phys. Zeitschr. **26** (1925), 93.

Tabelle 2. Werte von $pf = -\log f$

Die pf-Werte der ungeladenen Formen sind gleich Null gerechnet und Quadratwurzel-

	0°	18°	25°
pf_H	$0{,}486\sqrt{\mu} - 1{,}25\,\mu$	$0{,}499\sqrt{\mu} - 1{,}32\,\mu$	$0{,}504\sqrt{\mu} - 1{,}64\,\mu$
pf_{OH}	$0{,}486\sqrt{\mu} - 0{,}54\,\mu$	$0{,}499\sqrt{\mu} - 0{,}56\,\mu$	$0{,}504\sqrt{\mu} - 0{,}56\,\mu$
$pf_{H_2PO_4^-}$	...	$0{,}499\sqrt{\mu} + 0{,}34\,\mu$	$0{,}504\sqrt{\mu} + 0{,}43\,\mu$
$pf_{HPO_4^{--}}$	...	$1{,}996\sqrt{\mu} - 0{,}70\,\mu$	$2{,}016\sqrt{\mu} - 0{,}64\,\mu$
$pf_{PO_4^{---}}$ ...	...	$4{,}491\sqrt{\mu} - 2{,}95\,\mu$	$4{,}536\sqrt{\mu} - 3{,}06\,\mu$
$pf_{H_2Ci^-}$	...	$0{,}499\sqrt{\mu} - 0{,}40\,\mu$	$0{,}504\sqrt{\mu} - 0{,}41\,\mu$
$pf_{HCi^{--}}$	...	$1{,}996\sqrt{\mu} - 1{,}64\,\mu$	$2{,}016\sqrt{\mu} - 1{,}66\,\mu$
$pf_{Ci^{---}}$	...	$4{,}491\sqrt{\mu} - 3{,}84\,\mu$	$4{,}536\sqrt{\mu} - 3{,}89\,\mu$
$pf_{H_2Gl^+}$	$0{,}486\sqrt{\mu} - 0{,}65\,\mu$	$0{,}499\sqrt{\mu} - 0{,}78\,\mu$	$0{,}504\sqrt{\mu} - 0{,}80\,\mu$
pf_{Gl^-}	$0{,}486\sqrt{\mu} - 0{,}86\,\mu$	$0{,}499\sqrt{\mu} - 0{,}71\,\mu$	$0{,}504\sqrt{\mu} - 0{,}67\,\mu$

Tabelle 3. Werte von $pf = -\log f$

Die pf-Werte der ungeladenen Formen sind gleich Null gerechnet und tels Kubikwurzel-

	0°	18°
pf_H (in NaCl)	$0{,}192\sqrt[3]{c} - 0{,}207\,c - 0{,}007$	$0{,}166\sqrt[3]{c} - 0{,}185\,c - 0{,}003$
pf_H (in KCl)	$0{,}225\sqrt[3]{c} - 0{,}187\,c - 0{,}007$	$0{,}196\sqrt[3]{c} - 0{,}166\,c - 0{,}003$
pf_{OH} (in NaCl)	$0{,}263\sqrt[3]{c} + 0{,}008\,c - 0{,}011$	$0{,}295\sqrt[3]{c} - 0{,}031\,c - 0{,}017$
pf_{OH} (in KCl)	$0{,}230\sqrt[3]{c} - 0{,}069\,c - 0{,}011$	$0{,}270\sqrt[3]{c} - 0{,}100\,c - 0{,}017$
$pf_{H_2PO_4^-}$ (in Na-Phosphat)	.....	$0{,}52\sqrt[3]{c} - 0{,}055$
$pf_{HPO_4^{--}}$ — .	.....	$1{,}48\sqrt[3]{c} - 0{,}102$
$pf_{PO_4^{---}}$ — .	.....	$2{,}96\sqrt[3]{c} - 0{,}139$
$pf_{H_2Ci^-}$ (in Na-Citrat) ...	.....	$0{,}30\sqrt[3]{c} - 0{,}019$
$pf_{HCi^{--}}$ — ...	.....	$1{,}16\sqrt[3]{c} - 0{,}053$
$pf_{Ci^{---}}$ — ...	.....	$2{,}69\sqrt[3]{c} - 0{,}082$
$pf_{H_2Gl^+}$ (in GlH_2Cl)	$0{,}188\sqrt[3]{c} + 0{,}004$	$0{,}126\sqrt[3]{c} + 0{,}022$
pf_{Gl^-} (in GlNa)	$0{,}094\sqrt[3]{c} + 0{,}023$	$0{,}162\sqrt[3]{c} + 0{,}010$

(f = Aktivitätskoeffizienten).

die pf-Werte der Ionen als Funktionen der Ionenstärke μ mittels formeln dargestellt.

37°	Bemerkungen:
$0{,}515\sqrt{\mu} - 2{,}02\,\mu$	In HCl, NaCl, KCl bis $\mu = 0{,}03$
$0{,}515\sqrt{\mu} - 0{,}56\,\mu$	In NaOH, KOH, NaCl, KCl bis $\mu = 0{,}1$
$0{,}515\sqrt{\mu} + 0{,}54\,\mu$	In NaH_2PO_4 + NaCl bis μ = etwa 0,1
$2{,}060\sqrt{\mu} - 0{,}58\,\mu$	In NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4 + NaCl bis μ = etwa 0,15
$4{,}635\sqrt{\mu} - 3{,}21\,\mu$	In Na_2HPO_4 + Na_3PO_4 bis μ = etwa 0,18
$0{,}515\sqrt{\mu} - 0{,}42\,\mu$	In Na-Citrat + NaCl bis μ = etwa 0,1
$2{,}060\sqrt{\mu} - 1{,}69\,\mu$	In Na-Citrat bis μ = etwa 0,12
$4{,}635\sqrt{\mu} - 3{,}98\,\mu$	In Na-Citrat bis μ = etwa 0,18
$0{,}515\sqrt{\mu} - 0{,}90\,\mu$	In Glycin + NaCl + HCl bis $\mu = 0{,}1$
$0{,}515\sqrt{\mu} - 0{,}63\,\mu$	In Glycin + NaCl + NaOH bis $\mu = 0{,}1$

(f = Aktivitätskoeffizienten).

die pf-Werte der Ionen als Funktionen der Ionennormalität c mitformeln dargestellt.

25°	37°	Bemerkungen:
$0{,}161\sqrt[3]{c} - 0{,}178\,c - 0{,}003$	$0{,}143\sqrt[3]{c} - 0{,}158\,c - 0{,}005$	$0{,}001 < c < 1{,}5$
$0{,}178\sqrt[3]{c} - 0{,}154\,c - 0{,}003$	$0{,}156\sqrt[3]{c} - 0{,}140\,c - 0{,}005$	$0{,}001 < c < 1{,}5$
$0{,}290\sqrt[3]{c} - 0{,}024\,c - 0{,}019$	$0{,}320\sqrt[3]{c} - 0{,}051\,c - 0{,}025$	$0{,}001 < c < 1{,}5$
$0{,}275\sqrt[3]{c} - 0{,}096\,c - 0{,}019$	$0{,}310\sqrt[3]{c} - 0{,}124\,c - 0{,}025$	$0{,}001 < c < 1{,}5$
$0{,}59\sqrt[3]{c} - 0{,}078$	$0{,}68\sqrt[3]{c} - 0{,}099$	$0{,}003 < c < 0{,}1$
$1{,}56\sqrt[3]{c} - 0{,}123$	$1{,}68\sqrt[3]{c} - 0{,}157$	$0{,}003 < c < 0{,}1$
$2{,}86\sqrt[3]{c} - 0{,}111$	$2{,}94\sqrt[3]{c} - 0{,}127$	$0{,}003 < c < 0{,}1$
$0{,}30\sqrt[3]{c} - 0{,}020$	$0{,}30\sqrt[3]{c} - 0{,}018$	$0{,}003 < c < 0{,}1$
$1{,}18\sqrt[3]{c} - 0{,}057$	$1{,}19\sqrt[3]{c} - 0{,}059$	$0{,}003 < c < 0{,}1$
$2{,}73\sqrt[3]{c} - 0{,}097$	$2{,}76\sqrt[3]{c} - 0{,}092$	$0{,}003 < c < 0{,}1$
$0{,}120\sqrt[3]{c} + 0{,}024$	$0{,}082\sqrt[3]{c} + 0{,}035$	$0{,}01 < c < 0{,}1$
$0{,}188\sqrt[3]{c} + 0{,}002$	$0{,}208\sqrt[3]{c} + 0{,}001$	$0{,}001 < c < 0{,}1$

in welcher A eine theoretische und b und B variable Konstanten sind. Solche Formeln sind zwar von Hückel, Scatchard und anderen mit gutem Erfolg angewandt worden. Unsere Messungen sind aber nicht genau genug, um b und B mit genügender Genauigkeit zu bestimmen. Ausserdem sind diese Formeln bei der Anwendung schwieriger zu handhaben. Sie sind namentlich bei der Bildung von Summen und Differenzen von pf-Werten weit beschwerlicher als die Potenzreihenformeln. Wir haben unser Versuchsmaterial zur Anwendung so komplizierter Formeln für nicht genau genug erachtet.

In der folgenden Zusammenstellung geben wir Formeln für die Aktivitätskoeffizienten in beiden Systemen an. Die für pf_H angegebenen Werte sind aus den Messungen in salzsauren Lösungen berechnet.

Wie schon früher besprochen sind unsere Aktivitätskoeffizienten für einzelne Ionen mittels einer ziemlich willkürlich eingeführten Annahme berechnet. Jeder unserer Aktivitätskoeffizienten für sich genommen besitzt keinen grossen Wert. Zusammen bilden sie aber ein wertvolles, thermodynamisch widerspruchsfreies System. Betrachten wir eine Reihe von Ionen mit den Valenzen z_1, z_2, z_3 .... (mit Vorzeichen gerechnet) und den Aktivitätskoeffizienten f_1, f_2, f_3 ...., und sind n_1, n_2, n_3 .... Zahlen, die die folgende Bedingung erfüllen:

$$\sum_i z_i n_i = 0, \qquad \text{(I, 14)}$$

so ist die Grösse

$$\sum_i n_i \cdot pf_i \qquad \text{(I, 15)}$$

thermodynamisch definiert und lässt sich experimentell eindeutig bestimmen. Berechnet man mittels unserer Ak-

tivitätskoeffizienten den Zahlenwert einer solchen Grösse, so verschwindet die durch unsere Annahme eingeführte Willkürlichkeit restlos, und man erhält das thermodynamisch richtige Resultat. Deshalb sind die mit unseren individuellen Ionenaktivitätskoeffizienten berechneten mittleren Ionenaktivitätskoeffizienten für Salze einwandfrei und ebenso die Verhältnisse zwischen Aktivitätskoeffizienten von Ionen gleicher Ladung.

11. Aus der Temperaturabhängigkeit einer Dissoziationskonstante kann man die entsprechende Dissoziationswärme mittels folgender Formel berechnen

$$Q = -RT^2 \frac{d\ln K}{dT} = 4{,}57\, T^2 \frac{dpK}{dT}. \qquad (I, 16)$$

Benutzt man in dieser Formel pK_0-Werte, so erhält man die für unendlich verdünnte Lösungen geltenden Dissoziationswärmen. Auf diese Weise wurden folgende Werte erhalten:

Tabelle 4.

Dissoziationswärmen in (unendlich) verdünnten Lösungen in grossen Kalorien.

Wasser	— 14,22 kcal	0° bis 18°
—	— 13,73 —	18° bis 37°
H_3PO_4 1. H^+	2,43 —	18° bis 37°
— 2. H^+	— 1,35 —	—
— 3. H^+	— 6,20 —	—
Citronensäure 1. H^+	— 1,02 —	18° bis 37°
— 2. H^+	— 0,52 —	—
— 3. H^+	0,60 —	—
Glyciniumion 1. H^+	— 1,51 —	0° bis 37°
— 2. H^+	— 10,57 —	—

Führt man in Gleichung (I, 16) dagegen Konzentrationsdissoziationskonstanten ein, so erhält man die Dissoziationswärmen in den betreffenden Salzlösungen. Für Wasser

und für Phosphorsäure können wir die in dieser Weise berechneten Werte mit einigen kalorimetrisch erhaltenen vergleichen (vgl. Tabelle 5 und 6). Die berechneten und die experimentellen Werte dürfen zwar nicht ganz identifiziert werden, da die ersteren differentiale und die letzteren integrale Werte repräsentieren. Es ist aber zu erwarten, dass die Abweichungen dieser Werte von einander nicht bedeutend sein werden, solange die Abweichungen beider Werte von dem Wert in unendlich verdünnter Lösung nicht gross sind.

Tabelle 5.

Neutralisationswärmen in etwa $^1/_4$ normaler Lösung. Grosse Kalorien.

	Wörmann beobachtet	Bj. u. U. berechnet
9° NaOH + HCl	14,20 kcal	14,17 kcal
KOH + HCl	14,33 —	14,27 —
27,5° NaOH + HCl	13,19 —	13,58 —
KOH + HCl	13,41 —	13,53 —

Tabelle 6.

Die drei Dissoziationswärmen der Phosphorsäure in etwa 0,1 normaler Na-Phosphat-Lösung. Grosse Kalorien.

	Bj. u. U. berechnet (18°—37°)	Nach Thomsens Messungen (18°)
Q'	1,46 kcal	1,55 kcal
Q''	—1,11 —	—1,47 —
Q'''	—5,15 —	—4,27 —

12. Unsere Messungen sind schon vor längerer Zeit abgeschlossen gewesen. Die theoretische Behandlung des umfassenden Versuchsmaterial hat aber die Veröffentlichung des Materials verspätet. Gerade während der Ausführung der Messungen hat sich die Kenntnis von dem Aktivitätsverhalten der Ionen stark entwickelt. Wir haben deshalb

mehrmals die Form geändert, in welcher wir das Versuchsmaterial zu veröffentlichen wünschten, und noch zur Zeit liegen die Verhältnisse derartig, dass wir das Hauptgewicht auf das herausgearbeitete experimentelle Material und erst in zweiter Linie Gewicht auf die Berechnungsform, der das Material unterworfen wird, legen.

II. Untersuchungen über Kalomelelektroden.

1. Allgemeines über die Ausführung der Potentialmessungen.

1. Die Potentialmessungen wurden ausgeführt mit Hilfe eines Potentiometers von WOLFF (20000 Ω Widerstand, auf 2 Volt 0,01 Millivolt angebend) und eines Spiegelgalvanometers von SIEMENS und HALSKE (bewegliche Spule, innerer Widerstand 700 Ω, Empfindlichkeit 10^{-9} Amp.). Das angewandte Normalelement war ein »Internationales Weston Element« der Weston Instrument Co., Berlin mit angegebener Spannung 1,0186 bei 18°. Es wurde mehrmals mit Normalelementen in anderen Instituten in Kopenhagen verglichen, wobei die Abweichungen stets unter 0,1 Millivolt lagen. Das Zimmer, in welchem die Messungen ausgeführt wurden, war mit Thermoregulierung versehen. Die Temperatur des Normalelementes wurde dadurch Tag und Nacht auf 18° ± 0,2 gehalten.

2. Die Potentiale der Ketten wurden bei 0°, 18°, 25° und 37° gemessen. Die angewandten Thermostaten waren auf 0,1° konstant. Bei 0°, 18° und 25° wurden Wasser-, bei 37° Paraffinöl-Thermostaten benutzt. In den Thermostaten konnte eine Reihe von 6 Halbelementen neben einander angebracht werden. Wenn sie nicht gemessen

wurden, waren ihre Heberröhren in leere Proberöhren eingesteckt, die in einem Halter an der einen Seite des Thermostaten innerhalb der Thermostatflüssigkeit festgesteckt waren. Um zwei Halbelektroden zu verbinden, wurde eine 3,5 molare Kaliumchlorid-Brücke verwendet. Sie bestand aus zwei mit KCl-Lösung gefüllten proberohrförmigen Röhren (A und B, Fig. 1.), an welchen unten schmale, nach oben gebogene Glasröhren angeschmolzen waren, die durch einen mit KCl-Lösung gefüllten Gummischlauch verbunden waren. Die Röhren A und B wurden in dem Thermostaten neben den Proberöhren, in welche die Heberröhren der zu messenden Halbelektroden gesteckt waren, angebracht, während der verbindende Gummischlauch ausserhalb des Thermostaten blieb.

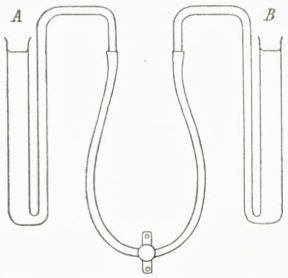


Fig. 1. KCl-Brücke zur Verbindung der Halbelemente.

Wenn zwei Halbelemente gegen einander gemessen werden sollten, so wurden zuerst die beiden Heberröhre durch Abzapfen von etwas Flüssigkeit ausgespült, und danach in die Röhren A und B der KCl-Brücke eingesteckt. Die Messungen wurden mit offenen Heberhähnen ausgeführt, da sie sonst nicht genügend reproduzierbar waren. Es wurde immer dafür gesorgt, dass die KCl-Lösung in der KCl-Brücke etwas höher stand als die Lösungen in den Halbelementen. Wenn die Heberhähne geöffnet wurden, so stieg deshalb die KCl-Lösung (zur Kennzeichnung mit etwas Methylorange gefärbt) ein wenig im Heberrohr auf. Die Trennungsfläche zwischen den beiden Flüssigkeiten war deutlich zu sehen und recht scharf, wenn der Hahn vorsichtig geöffnet wurde. Die Potentialmessung

wurde nun schnell ausgeführt, d. h. im Laufe von 1 bis 2 Minuten. Nach der Messung wurde die eingedrungene KCl-Lösung sogleich aus den Heberröhren der beiden Halbelemente abgezapft und die Elektroden wieder mit ihren Hebern in die entsprechenden leeren Röhren gebracht.

3. Bei kurz nach einander ausgeführten Messungen variierte das gefundene Potential in den Fällen, wo das Diffusionspotential sehr gross (z. Beisp. 5 Millivolt) war, bisweilen etwa 0,5 Millivolt und mehr. In den meisten Fällen konnte die Potentialmessung aber mit einer Genauigkeit von 0,1 bis 0,2 Millivolt reproduziert werden.

4. Die Potentiale sind positiv gerechnet, wenn die zuerst (links) angeführte Elektrode positiv ist. Dieses Verfahren steht in Übereinstimmung mit dem Verfahren in der Zusammenstellung von Messungen elektromotorischer Kräfte von Abegg, Auerbach und Lüther (Abhandl. Deut. Bunsen-Ges. Nr. 5, 1911).

2. Herstellung der Kalomelelektroden.

1. Zur Herstellung der Kalomelelektroden wurde das angewandte Quecksilber zuerst in Lothar Meyers Apparat mit Merkuronitrat gereinigt und dann im Vakuum in einem Strom von Kohlendioxyd destilliert.

Von Kaliumchlorid wurden 6 verschiedene Präparate angewandt:

1) Kaliumchlorid (A. R.) von The British Drug House 5 mal aus Wasser umkristallisiert und im Platintiegel über der Gebläseflamme geschmolzen. Das Präparat wird in den Tabellen 7 und 8 als »geschmolzen (1)« bezeichnet.

2) Kaliumchlorid von Kahlbaum (zur Analyse). Der Wassergehalt wurde durch Trocknen bei 110° bestimmt

und bei der Herstellung der Lösungen berücksichtigt. Bezeichnet als »zur Anal«.

3) Kaliumchlorid von Kahlbaum (zur Analyse) zweimal umkristallisiert, im elektrischen Trockenschrank bei 130° getrocknet. Bezeichnet als »umkrist«.

4) Nr. 3 im Platintiegel im elektrischen Tiegelofen geschmolzen. Bezeichnet als »geschmolzen (2)«.

5) und 6) Kaliumchlorid von Merck (pro anal.) zweimal umkristallisiert und im Platintiegel im elektrischen Tiegelofen geschmolzen. Bezeichnet als »geschmolzen (3)« und »geschmolzen (4)«.

Von Kalomel wurden 5 verschiedene Präparate angewandt. 4 waren aus Merkuronitrat durch Fällung mit Salzsäure dargestellt[1], das 5. war durch Elektrolyse von Salzsäure mit Quecksilberanode nach Ellis[2] gewonnen. Das letztere und eines von den gefällten Präparaten wurden uns gütigst von Herrn Apotheker Gjaldbäk überlassen. Die Präparate sind in den Tabellen als »gefällt (1)—(3)«, »gefällt (Gj.)« und »Ellis« bezeichnet.

2. Als Elektrodengefäss wurde das von Lewis, Brighton und Sebastian[3] angegebene Modell angewandt, das eine Verunreinigung der KCl-Lösung durch Diffusion schwierig macht und die Ausspülung des Heberrohres erlaubt.

3. Die Elektroden wurden nach der Vorschrift von Gjaldbäk[4] in folgender Weise hergestellt. In einer Flasche (50 cm^3) mit Glasstopfen wurden etwa 2 cm^3 Quecksilber

[1] Die Vorschrift wurde entnommen aus der Pharmacópée française nach Hagers Handbuch der pharmaceutischen Praxis. Bd. 2, S. 41 (1902).

[2] J. H. Ellis, Journ. Amer. Chem. Soc. **38** (1916), 737.

[3] G. N. Lewis, T. B. Brighton und R. L. Sebastian, Journ. Amer. Chem. Soc. **39** (1917), 2245.

[4] J. K. Gjaldbäk, Kgl. Danske Vid. Selsk. Math.-fys. Medd. Kopenhagen **5**, Heft 9 (1924).

mit 1—2 Spatel voll Kalomel geschüttelt; dann wurden 3—4 cm^3 KCl-Lösung zugefügt und kräftig geschüttelt, so dass die ganze Masse eine Paste bildete; darauf wurde mehr KCl-Lösung zugefügt und wieder kräftig geschüttelt. Um Fehler, verursacht durch Feuchtigkeit im Kalomel oder ähnliches, zu vermeiden wurde diese erste Flüssigkeitsportion nach Absetzung des Niederschlages so vollständig wie möglich abgegossen, worauf die Flasche wieder mit KCl-Lösung gefüllt und in der Schüttelmaschine 2—3 Stunden geschüttelt wurde.

In das sorgfällig gereinigte und getrocknete Elektrodengefäss wurden nun einige Kubikzentimeter Quecksilber eingefüllt, eine Schicht von der dunkelgrauen Kalomelpaste von dem Boden der Flasche darüber gebracht, worauf das Elektrodengefäss mit kalomelhaltiger KCl-Lösung, die man durch leichtes Schütteln der Flasche erhält, vollständig gefüllt wurde, so dass keine Luftblase zurückblieb. Alle Schliffe wurden mit einem Fett von Kautschuck, Vaselin und Paraffin gedichtet.

3. Haltbarkeit der Kalomelelektroden.

Zu den meisten Messungen wurden Kalomelelektroden mit 0,1 molarer KCl-Lösung[1] benutzt. Anfänglich wurden auch Kalomelelektroden mit 3,5 mol. KCl-Lösung verwandt. Es wurde aber im Laufe der Arbeit gefunden, dass die 0,1 molare Elektrode etwas leichter reproduzierbar wie auch, namentlich bei höheren Temperaturen, etwas haltbarer als die 3,5 molare Elektrode war. Sie wurde deshalb bei den späteren Messungen vorgezogen.

Um die Reproduzierbarkeit und die Haltbarkeit der Kalomelelektroden zur untersuchen, wurden die angewandten Elektroden in längeren Zeiträumen gelegentlich gegen

[1] Molare Konzentrationen bedeuten hier und im folgenden Mol pro Liter Lösung.

Tabelle 7 a.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | 0,01 mol. HCl, 0,09 mol. NaCl | H_2Pt bei 18°.

Angewandte Präparate		Alter der Kalomelelektrode							
KCl	HgCl	≦ 24 Stunden	1 Woche	2 Wochen	1 Monat	2 Monate	3 Monate	6 Monate	Endwert
geschmolzen (1)	gefällt (2)	0,4548	0,4548	0,4548	0,4544	0,4545	0,4546	—	0,4545 (5 Monate alt)
— (2)	—	0,4547	0,4544	0,4549	0,4548	0,4545	0,4545	—	0,4547 (4 — -)
umkrist.	—	0,4549	0,4550	0,4549	0,4549	0,4548	—	—	0,4548 (2 — -)
—	—	0,4549	0,4548	0,4548	0,4548	0,4548	—	—	0,4548 (2 — -)
geschmolzen (2)	—	0,4549	0,4549	0,4549	0,4548	—	—	—	0,4548 ($1^1/_2$ — -)
—	—	0,4550	0,4549	0,4549	—	—	—	—	0,4549 ($^1/_2$ — -)
—	— (3)	—	0,4551	0,4548	0,4548	0,4548	0,4549	—	0,4548 (9 — -)
—	—	0,4549	—	0,4549	0,4548	0,4549	0,4549	—	0,4546 (6 — -)
—	gefällt (Gj.)	0,4548	—	0,4549	0,4548	0,4549	0,4549	—	0,4547 (8 — -)
—	Ellis	—	—	0,4549	0,4548	0,4548	0,4549	—	0,4547 (8 — -)
— (1)	gefällt (1)	0,4548	0,4550	0,4549	0,4548	—	—	0,4540	0,4531 (12 — -)
—	—	0,4548	0,4551	0,4549	0,4548	—	—	0,4546	0,4527 (12 — -)
—	—	0,4549	0,4548	0,4548	—	—	—	0,4548	0,4548 (7 — -)
z. Anal.	— (2)	—	—	—	0,4544	0,4545	0,4545	—	.....

Tabelle 7 b.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | 0,01 mol. HCl, 0,09 mol. NaCl | H_2Pt bei 25°.

Angewandte Präparate		Vorgeschichte der Elektrode bei 18°		Alter der Kalomelelektrode bei 25°					
KCl	HgCl	Alter	Potential	≦ 24 Stunden	1 Woche	1 Monat	2 Monate	3 Monate	Endwert
geschmolzen (1)	gefällt (1)	7 Monate	0,4547	0,4576	—	0,4578	0,4564	0,4563	0,4559 (5 Monate alt)
umkrist.	— (2)	2 Tage	0,4544	—	0,4572	0,4572	0,4576	0,4574	0,4571 (4 — -)
geschmolzen (2)	— (3)	1 Woche	0,4549	0,4576	—	0,4575	0,4572	—	0,4572 (2 — -)[1]
—	Ellis	1 Tag	0,4552	0,4577	0,4576	0,4571	—	—	0,4571 (1 — -)[2]
—	gefällt (3)	13 Tage	0,4549	0,4576	—	—	—	—	0,4572 (4 — -)

[1] Nach Abschluss der Messungen bei 25° wurde bei 18° gefunden: 0,4547.
[2] — — - — bei 25° — — — : 0,4549.

eine Wasserstoffelektrode in 0,01 m HCl, 0,09 m NaCl gemessen. Die Resultate dieser Kontrollmessungen sind in den Tabellen 7 und 8 zusammengestellt. Die angegebenen Werte sind die gemessenen Potentiale, auf einen Druck von 760 mm. trocknen Wasserstoff umgerechnet, aber ohne Korrektion für das Diffusionspotential.

Aus Tabelle 7 a ist zu ersehen, dass die 0,1 molare Elektrode bei 18° ausgezeichnet haltbar ist. Erst nach einmonatlichem Stehen fangen die Elektroden bisweilen an zu sinken. Bei 25° (Tabelle 7 b) und namentlich bei 37° (Tabelle 7 c) sind sie bedeutend weniger haltbar und auch weniger gut reproduzierbar. Nach den Tabellen 8 a, b, c zu urteilen, ist die 3,5 molare Elektrode bei allen Temperaturen etwas weniger gut reproduzierbar und haltbar als die 0,1 molare. Der Unterschied ist jedoch nur klein. Es scheint als ob die zuletzt hergestellten Elektroden (in den Tabellen zuletzt angeführt) durchschnittlich eine grössere Konstanz als die zuerst hergestellten zeigen. Vielleicht ist dies dadurch zu erklären, dass die Technik der Herstellung und der Behandlung nach und nach besser wurde. Die Güte der verschiedenen Präparate von Kalomel und Kaliumchlorid scheint dieselbe zu sein mit Ausnahme des zweiten Präparates von Kaliumchlorid (Kahlbaums zur Analyse). Vielleicht halten sich die Elektroden mit dem nach Ellis hergestellten Kalomel etwas besser als diejenigen mit gefälltem Kalomel.

Die eingetretene Potentialänderung geht fast immer in der Richtung, dass die Kalomelelektrode mit der Zeit weniger positiv wird. Eine ähnliche Änderung wurde von Loomis & Acree und von Myers & Acree[1] beobachtet.

[1] E. N. Loomis & S. F. Acree, Amer. Chem. Journ. **46** (1911) 585. C. N. Myers & S. F. Acree, Amer. Chem. Journ. **50** (1913), 396.

Tabelle 7c.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | 0,01 mol. HCl, 0,09 mol. NaCl | H_2Pt bei 37°.

Angewandte Präparate		Vorgeschichte der Elektrode bei 18°		Alter der Kalomelelektrode bei 37°					
KCl	HgCl	Alter	Potential	≦ 24 Stunden	1 Woche	1 Monat	2 Monate	3 Monate	Endwert
geschmolzen (1)	gefällt (1)	5 Monate	0,4548	—	0,4616	0,4613	0,4608	—	0,4613 (4 Monate alt)[1]
— (2)	— (2)	2 Wochen	0,4549	0,4623	0,4620	0,4614	0,4619	0,4606	
—	Ellis	1 Tag	0,4549	0,4618	0,4618	0,4613	0,4614	—	0,4614 (2 — -)
—	gefällt (3)	5 Tage	0,4548	0,4616	0,4614	0,4606	0,4609	—	0,4582 (6 — -)
—	Ellis	6 Wochen	0,4548	—	0,4613	—	—	0,4602	0,4598 (4 — -)
—	gefällt (3)	1 Tag	0,4549	—	0,4618	—	—	—	0,4597 (4 — -)

[1] Nach Abschluss der Messungen bei 37° wurde bei 18° gefunden: 0,4543.

Tabelle 8a.

Hg | HgCl, 3,5 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | 0,01 mol. HCl, 0,09 mol. NaCl | H_2Pt bei 18°.

Angewandte Präparate		Alter der Kalomelelektrode							
KCl	HgCl	≦ 24 Stunden	1 Woche	2 Wochen	1 Monat	2 Monate	3 Monate	6 Monate	Endwert
geschmolzen (1)	gefällt (Gj.)	—	—	—	—	—	—	0,3718	0,3707 (22 Monate alt)
— (2)	— (2)	0,3717	0,3713	0,3713	0,3712	0,3711	0,3711	—	0,3709 (10 — -)
umkrist.	—	0,3717	0,3717	0,3715	0,3712	0,3711	—	—	0,3712 (4 — -)
—	—	0,3718	0,3718	0,3716	0,3713	0,3714	—	—	0,3714 (2 — -)
geschmolzen (2)	—	0,3721	0,3716	0,3719	0,3716	0,3717	0,3711	—	0,3713 (4 — -)
—	—	0,3718	0,3718	0,3718	0,3717	0,3717	0,3716	—	0,3716 (3 — -)
—	— (3)	0,3716	0,3716	0,3715	0,3715	0,3716	0,3716	—	0,3714 (8 — -)
—	—(Gj.)	0,3717	0,3718	—	—	—	—	—	0,3718 ($^1/_4$ — -)
—	Ellis	0,3717	0,3717	0,3719	0,3717	0,3717	0,3718	—	0,3717 (8 — -)
z. Anal.	gefällt (2)	—	0,3712	—	0,3712	—	—	—	0,3706 (3 — -)

Tabelle 8b.

Hg | HgCl, 3,5 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | 0,01 mol. HCl, 0,09 mol. NaCl | H_2Pt bei 25°.

Angewandte Präparate		Vorgeschichte der Elektrode bei 18°		Alter der Kalomelelektrode bei 25°					
KCl	HgCl	Alter	Potential	≦ 24 Stunden	1 Woche	1 Monat	2 Monate	3 Monate	Endwert
umkrist.	gefällt (2)	2 Tage	0,3713	0,3719	0,3718	—	0,3716	0,3718	0,3714 (5 Monate alt) [1]
geschmolzen (2)	— (3)	1 Woche	0,3717	0,3722	—	—	—	—	0,3721 (4 — -)

[1]) Nach Abschluss der Messungen bei 25° wurde bei 18° gefunden: 0,3710.

Tabelle 8c.

Hg | HgCl, 3,5 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | 0,01 mol. HCl, 0,09 mol. NaCl | H_2Pt bei 37°.

Angewandte Präparate		Vorgeschichte der Elektrode bei 18°		Alter der Kalomelelektrode bei 37°					
KCl	HgCl	Alter	Potential	≦ 24 Stunden	1 Woche	1 Monat	2 Monate	3 Monate	Endwert
geschmolzen (1)	gefällt (1)	5 Monate	0,3710	—	0,3720	—	0,3716	0,3712	0,3703 (7 Monate alt)
—	— (3)	1 Woche	0,3718	0,3722	—	—	—	—	0,3724 (3 — -)

Michaelis und Kakinuma[1] bemerken, dass Kalomelelektroden ständig kontrolliert werden müssen.

Die von Fales und Mudge[2] beobachtete unangenehme Diffusion von Kaliumchlorid in die 0,1 mol. KCl-Elektrode ist bei unserer Versuchsordnung ohne Bedeutung. Dagegen spielt vielleicht eine langsam eintretende Konzentrationsänderung durch Verdampfung eine gewisse Rolle.

4. Spannungsunterschiede zwischen Kalomelelektroden mit Kaliumchloridlösungen verschiedener Konzentration.

1. Um unsere Kalomelelektroden zu kontrollieren, haben wir häufig Messungen vorgenommen, bei welchen 0,1 mol. KCl-Kalomelelektroden gegen 3,5 mol. KCl-Kalomelelektroden gemessen wurden. Als Mittelwerte vieler gut mit einander übereinstimmender Messungen neuer (d. h. einige Tage alter) Elektroden wurden folgende Werte gefunden:

Tabelle 9.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl, HgCl | Hg.

t°	E	K_{Fl}	$E_{korr.}$
18°	0,0831[3]	0,0005	0,0836
25°	0,0854[3]	0,0005	0,0859
37°	0,0896	0,0005	0,0901

In der ersten Spalte stehen die Temperaturen. Bei 0° ist eine 3,5 molare KCl-Lösung übersättigt, und die Kette konnte deshalb bei dieser Temperatur nicht gemessen wer-

[1] L. Michaelis & K. Kakinuma, Biochem. Zeitschr. **140**, 394 (1923).

[2] H. A. Fales und W. A. Mudge, Journ. Amer. Chem. Soc. **42** (1920), 2434.

[3] Bei 18° findet I. K. Gjaldbäk 0,08313 (Kgl. Danske Vid. Selsk. Mat.-fys. Meddelelser, Kopenhagen **5**, Nr. 9 (1924)) und S. P. L. Sörensen und K. Linderström-Lang 0,0830 (Comp. rend. Lab. Carlsberg, Kopenhagen **15**, Nr. 6 (1924)). Bei 25° berechnet sich aus Gjaldbäks Messungen 0,0854. Für das Temperaturintervall 15°—30° empfehlen Sörensen und Linderström-Lang die Formel: $0{,}0831 + (t - 18)\ 0{,}00033$.

den. In der zweiten Spalte stehen die direkt gemessenen Werte (E), in der dritten die Korrektionen (K_{Fl}) für das Flüssigkeitspotential in der Kette. Sie wurden nach HENDERSON's Formel berechnet, wie in dem folgenden Abschnitt III näher entwickelt wird. In der vierten Spalte stehen endlich die für das Flüssigkeitspotential korrigierten Elektrodenpotentialdifferenzen (E_{korr}).

2. Wenn man die 0,1 mol. KCl-Kalomelelektrode als Vergleichselektrode benutzt und eine 3,5 mol. KCl-Lösung einschaltet, so ist es notwendig anzugeben, ob man bei der Berechnung der Flüssigkeitspotentiale das Flüssigkeitspotential zwischen 0,1 mol. und 3,5 mol. KCl berücksichtigt oder vernachlässigt hat. Wir haben uns entschieden, überall die Korrektur für dieses Potential vorzunehmen. Setzt man die Korrektur für dieses Potential nicht ein, so bezeichnet man in Wirklichkeit als 0,1 mol. KCl-Kalomelelektrode die folgende Kombination:

$$\text{Hg} \mid \text{HgCl, 0,1 mol. KCl} \mid \text{3,5 mol. KCl.}$$

In entsprechender Weise haben LEWIS[1] und seine Mitarbeiter früher die 1 mol. KCl-Kalomelelektrode als

$$\text{Hg} \mid \text{HgCl, 1,0 mol. KCl} \mid \text{0,1 mol. KCl}$$

definiert.

3. Messungen gegen eine 3,5 mol. KCl-Kalomelelektrode werden auf eine 0,1 mol. KCl-Kalomelelektrode mit zwischengeschalteter 3,5 mol. KCl-Lösung einfach durch Subtraktion der in Tabelle 9 unter E angegebenen Potentialwerte umgerechnet. Wenn man dagegen für Flüssigkeitspotentiale korrigierte Messungen gegen eine 3,5 molare KCl-Kalomelelektrode auf die 0,1 mol. KCl-Kalomelelektrode umzurech-

[1] G. N. LEWIS und M. RANDALL, Journ. Amer. Chem. Soc. **36** (1914), 1969; G. N. LEWIS, T. B. BRIGHTON und R. L. SEBASTIAN, ibid. **39** (1917), 2245.

nen hat um auch gegen diese Elektrode für Flüssigkeitspotentiale korrigierte Elektrodenpotentiale zu erhalten, so hat man die E_{korr}-Werte in der letzten Spalte der Tabelle 9 zu subtrahieren.

4. Ausser den Kalomelelektroden mit 0,1 mol. und 3,5 mol. KCl-Lösung werden in der Litteratur oft Elektroden mit 1 mol. KCl-Lösung und mit gesättigten KCl-Lösungen angewandt. Bei der Umrechnung der Messungen anderer Forscher haben wir, wo anderes nicht ausdrücklich bemerkt ist, folgende Potentialwerte zu Grunde gelegt:

Tabelle 10.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 1 mol. KCl, HgCl | Hg.				
t	0°	18°	25°	37°
E	0,0484[1]	0,0516[1 2]	0,0529[3]	0,0550[1]

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | gesättigte KCl-Lösung, HgCl | Hg.				
t	0°	18°	25°	37°
E	0,0768[4]	0,0875[5]	0,0912[6]	0,1003[7]

[1] Berechnet aus dem Wert 0,0529 für 25° mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten gemessen von T. W. Richards zwischen 0° und 30° (Zeitschr. physik. Chem. **24** (1897), 49). Sörensen und Linderström-Lang haben aus diesen Daten die folgende Formel abgeleitet: $E = 0{,}0516 + (t - 18)\ 0{,}00018$ (Compt. rend. Lab. Carlsberg, **15**, Nr. 6 (1924), 12). Bei der Berechnung wird vorausgesetzt, dass die thermoelektrischen Kräfte in 0,1 mol. und 1 mol. KCl-Lösung gleich gross sind.

[2] L. Sauer fand bei 18° 0,0514 (Zeitschr. physik. Chem. **47** (1904), 174).

[3] H. S. Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. **38** (1916), 1990, findet 0,05287; G. N. Lewis, Th. B. Brighton und R. L. Sebastian, Journ. Amer. Chem. Soc. **39** (1917), 2255, finden 0,0529, siehe auch. G. N. Lewis und M. Randall, Thermodynamics, New-York 1923, 406. W. M. Clark (Determination of Hydrogen Ions 2. Ed., Baltimore 1922, S. 284) findet bei 20° 0,0519 und bei 30° 0,0536 und interpoliert hieraus 0,05275 bei 25°. H. A. Fales und W. C. Vosburgh (Journ. Amer. Chem. Soc. **40** (1918), 1312) finden bei 25° 0,0524 und H. A. Fales und W. A. Mudge (Journ. Amer. Chem. Soc. **42** (1920), 2443) bei 25° 0,0533. Der letzte Wert ist unzweifelhaft zu hoch. Die Werte derselben Forscher bei höheren Temperaturen sind, vermutlich durch Diffusion, ganz entstellt.

5. Temperaturkoeffizient der Kalomelelektroden.

Um den Temperaturkoeffizienten der 0,1 mol. KCl-Kalomelelektrode zu bestimmen, wurde folgende Kette gemessen:

$$\underbrace{Hg \mid HgCl,\ 0{,}1\ mol.\ KCl \mid 3{,}5\ mol.}_{t_1}\ \underbrace{KCl \mid 0{,}1\ mol.\ KCl,\ HgCl \mid Hg}_{t_2}$$

In der Kette lag also der Temperatursprung in der 3,5 molaren KCl-Lösung. Die Elektrode mit der höchsten Temperatur war positiv. Die Messungen gaben folgende Resultate:

Tabelle 11.

t_1	t_2	E	$\Delta E/\Delta t$
18°	0°	0,0146	0,00080
25°	18°	0,0056	0,00080
37°	25°	0,0097	0,00081

Der Temperaturkoeffizient ($\Delta E/\Delta t$) scheint in dem ganzen Gebiet von 0° bis 37° konstant und gleich 0,00080 zu sein (vgl. letzte Kolumne).

Die Messungen sind streng genommen mit zwei kleinen Fehlerquellen behaftet. Erstens ist es möglich, dass ein Soret-Effekt Konzentrationsänderungen in der 3,5 molaren KCl-Lösung hervorbringt, was eine zeitliche Potential-

[4] Bestimmt von uns.

[5] Bestimmt von E. A. Guggenheim in unserem Laboratorium (nicht publiziert). Nach den Angaben von L. Michaelis in Die Wasserstoffionenkonzentration, Berlin 1914, S. 157 berechnet sich 0,0874. Für 20° finden Michaelis und Smolczyk (Zeitschr. physik. Chem. **110** (1924), 101) 0,0884.

[6] Bestimmt von E. A. Guggenheim in unserem Laboratorium. Nach den Angaben in L. Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration, Berlin 1914, S. 157 berechnet sich auch 0,0912. H. A. Fales und W. A. Mudge (Journ. Amer. Chem. Soc. **42** (1920) 2443) geben 0,0918 an. Dieser Wert verdient kein grösseres Zutrauen (Vgl. Fussnote[3] und F. Auerbach und E. Smolczyk, Zeitschr. physik. Chem. **110** (1924), 100).

[7] Berechnet nach den Angaben in L. Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration, Berlin 1914, S. 157—158.

änderung bedingen wird. Diese theoretisch mögliche Änderung ist doch bei diesen Versuchen sicher so klein, dass sie keine Rolle spielt. Eine andere Fehlerquelle wird dadurch bedingt, dass die 3,5 molare KCl-Lösung bei 0° übersättigt ist und Kaliumchlorid ausscheidet, wodurch ein kleiner Potentialsprung in der 3,5 molaren KCl-Lösung entstanden sein kann. Die Konstanz der Temperaturkoeffizienten deutet jedoch an, dass auch dieser Fehler ohne Bedeutung gewesen ist. Aus den obigen und den im vorigen Abschnitt besprochenen Messungen der 0,1 mol. KCl-Kalomelelektrode gegen der 3,5 mol. KCl-Kalomelelektrode berechnet sich der Temperaturkoeffizient der 3,5 molaren Elektrode zu 0,00047 zwischen 18° und 25° und zu 0,00046 zwischen 25° und 37°. Wie die Tabelle 12 zeigt, stimmen diese Werte mit früheren Messungen von Richards[1], Gjaldbäk[2] und Sörensen & Linderström-Lang[3] gut überein.

Tabelle 12.

Temperaturkoeffizienten von Kalomelelektroden.

	mit 0,1 mol. KCl	mit 1,0 mol. KCl	mit 3,5 mol. KCl	mit gesätt. KCl
Richards	0,00079	0,00061	—	—
Kolthoff und Tekelenburg[4]	—	0,00059	—	—
Gjaldbäk	0,00077	—	0,00045	—
Sörensen und Linderström-Lang	0,00079	—	0,00047	—
Fales und Mudge[5]	—	—	—	0,00022
Bjerrum und Unmack	0,00080	—	0,00046	0,00022

[1] Th. W. Richards, Zeitschr. physik. Chem. **24** (1897), 49.

[2] I. K. Gjaldbäk, Kgl. Danske Vid. Selsk. Math.-fys. Meddelelser **5** (1924), Heft 9.

[3] S. P. L. Sörensen und K. Linderström-Lang, Comp. rend. Lab. Carlsberg, Kopenhagen **15** (1924), Heft 6.

[4] I. M. Kolthoff und F. Tekelenburg, Rec. trav. chim. Pays-Bas **46** (1927), 18.

[5] H. A. Fales und W. A. Mudge, Journ. Amer. Chem. Soc. **42** (1920), 2445.

Der Vollständigkeit halber sind in Tabelle 12 die Temperaturkoeffizienten der Elektroden mit 1,0 mol. und mit gesättigter KCl-Lösung mit angeführt.

III. Untersuchungen über Flüssigkeitspotentiale.

1. Herstellung der leitenden Verbindung zwischen den Lösungen.

1. Bei Messungen von Ketten mit verschiedenen sich berührenden Lösungen rufen die Flüssigkeitspotentiale zwischen den sich berührenden Lösungen bekanntlich bedeutende Schwierigkeiten hervor. Sind diese Flüssigkeitspotentiale gross, ist es überhaupt schwierig gut reproduzierbare Werte zu erhalten, da die gefundenen Werte von der Bildungsweise und von dem Alter der Berührungsfläche abhängen. Und gelingt es auch eine hinreichende Reproduzierbarkeit zu erlangen, so ist es nicht möglich die wirkliche Grösse des Flüssigkeitspotentials zu bestimmen und in Rechnung zu bringen.

Wir haben schon auf Seite 22 das von uns bei der Herstellung der Berührungsfläche angewandte Verfahren beschrieben. Ein Heberrohr von einigen Millimeter Durchmesser, gefüllt mit der verdünnteren (leichteren) Lösung, wurde in das Gefäss mit 3,5 mol. KCl-Lösung hineingesteckt. Die Flüssigkeitniveaux waren im Voraus so eingestellt, dass beim Öffnen des Hahns des Heberrohres die 3,5 mol. KCl-Lösung langsam einige Centimeter in das Heberrohr eindrang, und die Potentialmessung wurde schnell in Laufe von einigen Minuten ausgeführt. Es wurde darauf Gewicht gelegt, dass nicht nur die Elektroden selbst, sondern auch die Berührungsflächen zwischen den Lösungen die richtige Temperatur besassen. Sonst entstehen leicht bedeutende thermoelektrische Kräfte.

2. Zur Orientierung über die Grösse der thermoelektrischen Kräfte zwischen elektrolytischen Lösungen haben wir folgende Messungen vorgenommen.

Einige Ketten von folgender Art wurden zusammengestellt und gemessen:

$$\underbrace{Hg\,|\,HgCl,\ 0{,}1\ mol.\ KCl}_{t_1^\circ}\,|\,\underbrace{3{,}5\ mol.\ KCl}_{t_2^\circ}\,|\,\underbrace{Lösung\ X}_{t_1^\circ}\,|\,H_2Pt$$

Das Potential dieser Ketten änderte sich bei festgehaltenem t_1 mit t_2 in folgender Weise:

Lösung X	$\Delta E/(t_2-t_1)$
0,1 mol. HCl	+ 0,00035 Volt pro Grad
0,1 mol. NaOH	— 0,00045 - —
0,01 mol. HCl, 0,09 mol. NaCl	+ 0,00001 - —

t_1 war bei diesen Versuchen 25° oder 37°, t_2 0° oder 18°. In Salzsäure und in Lauge war die thermoelektrische Kraft somit etwa 0,4 Millivolt pro Grad. Dagegen war sie in Salzlösungen klein.

3. In den letzten Jahren haben namentlich amerikanische Forscher vielfach die zuerst von Lamb und Larson[1] vorgeschlagene »fliessende Verbindung« statt des einfachen Eintauchverfahrens angewandt. Wir haben bei einigen orientierenden Messungen mit den von uns angewandten Lösungen ungefähr dieselben Resultate nach beiden Verfahren erhalten und haben es deshalb vorgezogen bei unseren Messungen das ältere und leichtere Eintauchverfahren zu benutzen[2].

2. Berechnung der Flüssigkeitspotentiale.

1. Um unsere Messungen für die Flüssigkeitspotentiale zu korrigieren haben wir vorgezogen, diese nach der Formel

[1] A. B. Lamb und A. T. Larson, Journ. Amer. Chem. Journ. **42** (1920), 229.

[2] Vgl. auch S. P. L. Sörensen und K. Linderström-Lang, Compt. rend. Lab. Carlsberg, Kopenhagen **15**, Nr. 6 (1924), 16.

von HENDERSON zu berechnen. Die Ableitung dieser Formel ist basiert auf der Annahme der Bildung von Mischungsschichten, die durch Diffusion noch nicht verändert sind. Diese Annahme ist bei unseren, schnell nach der Herstellung der Verbindung ausgeführten Messungen wahrscheinlich mit guter Annäherung erfüllt.

Für Lösungen, die Ionen verschiedener Valenz enthalten, besitzt HENDERSONS Formel nach PFLEIDERER[1] die folgende Form:

$$E_1 - E_2 = \frac{RT}{F \log e} \cdot \frac{\sum_2 \frac{uc}{m} - \sum_1 \frac{uc}{m} - \sum_2 \frac{vc'}{m'} + \sum_1 \frac{vc'}{m'}}{\sum_2 uc - \sum_1 uc + \sum_2 vc' - \sum_1 vc'} \cdot \log \frac{\sum_2 uc + \sum_2 vc'}{\sum_1 uc + \sum_1 vc'} \cdot \qquad \text{(III, 1)}$$

(c, Äquivalentkonzentration eines Kations, m, seine Valenz, u, seine Äquivalentleitfähigkeit, c', m' v die entsprechenden Grössen für Anionen. Die Indices 1 und 2 beziehen sich auf die beiden sich berührenden Lösungen).

Diese Gleichung ist unter der Annahme einer vollständigen Dissoziation und ohne Berücksichtigung der interionischen Kräfte aufgestellt. Um hierfür wenigstens eine teilweise Korrektur anzubringen, wurde sie in folgender Weise angewandt. Für c und c' sind die stöchiometrischen Konzentrationen (Grammäquiv. pro Liter), für u und v die Ionenbeweglichkeiten bei der betreffenden totalen Ionenkonzentration eingesetzt. Die angewandten Leitfähigkeitswerte und Überführungszahlen sind dem Buch von KOHLRAUSCH und HOLBORN über die Leitfähigkeit der Elektrolyte, 2. Ausg.

[1] A. STÄHLERS Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie III (1914), 863.

(1916) entnommen. Die Werte für 18° wurden auch bei den anderen Temperaturen angewandt. Dies ist erlaubt, wenn die verschiedenen Ionenleitfähigkeiten denselben Temperaturkoeffizienten besitzen, was annähernd der Fall ist. Für das Kaliumion in Kaliumchlorid ist bei allen Konzentrationen mit der Überführungszahl 0,497 gerechnet.

Auf dieser Grundlage sind folgende Formeln abgeleitet:

Für das Potential: willkürliche Lösung | 3,5 mol. KCl:

$$\frac{RT}{F \log e}\left(-1{,}81-\sum\frac{uc}{m}+\sum\frac{vc'}{m'}\right)\frac{\log 302-\log\left(\sum uc+\sum vc'\right)}{302-\left(\sum uc+\sum vc'\right)}, \quad \text{(III, 2)}$$

und für das Potential: willkürliche Lösung | 1,75 mol. KCl:

$$\frac{RT}{F \log e}\left(-0{,}98-\sum\frac{uc}{m}+\sum\frac{vc'}{m'}\right)\frac{\log 164-\log\left(\sum uc+\sum vc'\right)}{164-\left(\sum uc+\sum vc'\right)}. \quad \text{(III, 3)}$$

Positives Vorzeichen bedeutet, dass die betreffende Lösung gegen die KCl-Lösung positiv ist.

Für RT/F log e wurden folgende Werte benutzt:

t	0°	18°	25°	37°
RT/F log e	0,0542	0,0577	0,0591	0,0615

2. Nach einer von Bjerrum[1] vorgeschlagenen Methode eliminiert man das Flüssigkeitspotential, indem man die Kette nicht nur mit 3,5 mol. KCl-Lösung ($E_{3,5}$), sondern auch mit 1,75 mol. KCl-Lösung ($E_{1,75}$) misst, und das korrigierte Potential (E_{korr}) nach folgender Gleichung berechnet:

$$E_{korr} = E_{3,5} - \Delta E, \quad \text{(III, 4)}$$

wo

$$\Delta E = E_{1,75} - E_{3,5}. \quad \text{(III, 5)}$$

Dieses Verfahren ist berechtigt unter der Annahme, dass das Flüssigkeitspotential gegen 1,75 mol. KCl doppelt so gross wie gegen 3,5 mol. KCl ist.

[1] N. Bjerrum, Zeitschr. physik. Chem. **53** (1905) 428; Zeitschr. f. Elektroch. **17** (1911), 389.

Das Flüssigkeitspotential zwischen einer verdünnten Elektrodenflüssigkeit und einer konzentrierten KCl-Lösung kann in zwei Teilen aufgelöst werden[1]. Der eine Teil wird durch die mehr oder weniger verschiedene Beweglichkeit der Ionen der verdünnten Elektrodenlösung, der andere Teil durch den (kleinen) Unterschied in der Beweglichkeit der Ionen der konzentrierten KCl-Lösung verursacht. Wenn 3,5 mol. KCl durch 1,75 mol. KCl ersetzt wird, so wird der erste Teil annäherungsweise verdoppelt, während der zweite Teil ziemlich unverändert bleibt. Je verdünnter die Elektrodenlösung ist, um so genauer sind diese Regeln erfüllt. Wir dürfen aus diesen Regeln folgern, dass die Extrapolationsmethode fähig ist den Einfluss der ungleichen Beweglichkeit der Ionen der verdünnten Lösung zu eliminieren. Dagegen erlaubt diese Methode nicht den Einfluss der ungleichen Beweglichkeit der K^+- und Cl^--Ionen zu korrigieren. Da der Unterschied in der Beweglichkeit von K^+- und Cl^--Ionen indessen klein ist, so spielt dieser Mangel gewöhnlich nur eine kleine Rolle. Er ist indessen vorhanden, und deshalb haben wir vorgezogen, das Diffusionspotential rechnerisch nach Hendersons Formel zu eliminieren.

3. Eine Prüfung der Formel von Henderson.

1. Eine experimentelle Kontrolle der Formel von Henderson in ihrer Anwendung auf so konzentrierte Lösungen wie 3,5 mol. KCl ist wünschenswert. Wir haben diese Kontrolle in folgender Weise erhalten. Die Potentiale einer Reihe von Ketten wurden unter Zwischenschaltung sowohl von 3,5 mol. KCl wie von 1,75 mol. KCl gemessen und die

[1] Vgl. N. Bjerrum, l. c.

experimentell gefundenen Differenzen $\Delta E = E_{1,75} - E_{3,5}$ mit den nach Henderson berechneten verglichen.

Das Material ist in den Tabellen 13—16 gesammelt. Es wurde immer eine 0,1 mol. KCl-Kalomelelektrode gegen eine Wasserstoffelektrode in einer sauren oder basischen Alkalichloridlösung (X) gemessen. In der 1. und 2. Zahlenkolumne sind die Flüssigkeitspotentiale $E_{3,5}$ und $E_{1,75}$, berechnet nach Henderson, angegeben (dabei sind auch die Potentiale zwischen 0,1 mol. KCl und 3,5, bzw. 1,75 mol. KCl berücksichtigt). Die aus diesen Werten erhaltenen Differenzen $\Delta E_{ber} = E_{1,75} - E_{3,5}$ kommen dann in der 3. Kolumne. In der 4. und 5. Kolumne stehen die von Sörensen und Lang[1], bzw. von uns experimentell gefundenen Werte (ΔE_{exp}) für diese Differenz. In der 6. Kolumne findet man endlich die Abweichung zwischen den experimentell beobachteten und den nach Henderson berechneten ΔE-Werten ($\Delta E_{exp} - \Delta E_{ber}$). Diese Abweichung zwischen Versuch und Berechnung beträgt im allgemeinen nur wenige Zehntel Millivolt, abgesehen von Lösungen, in welchen die Salzsäurekonzentration gleich 0,05 oder höher ist. Hendersons Formel findet durch das hier zusammengestellte Versuchsmaterial eine Stütze.

Man darf jedoch nicht vergessen, dass diese Stütze nur unvollständig ist. Ein Fehler in der Überführungszahl des Kaliumions in Kaliumchlorid übt nämlich annähernd denselben Einfluss auf die Flüssigkeitspotentiale gegen 3,5 und 1,75 mol. KCl aus und beeinflusst somit ΔE nur wenig. Wir haben deshalb in der Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werten von ΔE keine

[1] S. P. L. Sörensen und K. Linderström-Lang, Compt. rend. Lab. Carlsberg, Kopenhagen, **15**, Heft 6 (1924).

Tabelle 13.

Flüssigkeitspotentiale in der Kette: 0,1 mol. KCl | 3,5 oder 1,75 mol. KCl | Lösung X.

Potentiale in zehntel Millivolt. Temp. = 18°.

Die X-Lösungen enthalten NaCl + eine kleine Menge HCl.

Zusammensetzung der Lösung X		$E_{3,5}$	$E_{1,75}$	$\Delta E_{ber.}$ nach Henderson	$\Delta E_{exp.}$		$\Delta E_{exp.} - \Delta E_{ber.}$	$E_{3,5} - \Delta E_{exp.}$
		berechnet nach Henderson			nach S. u. L.	nach Bj. u. U.		
NaCl	HCl							
2,000 m.	0,005 m.	— 47	— 64	— 17	— 17	..	0	— 30
1,600 -	0,005 -	— 41	— 56	— 15	— 14	..	1	— 27
1,578 -	0,010 -	— 39	— 54	— 15	..	— 12	3	— 27
1,200 -	0,005 -	— 36	— 49	— 13	— 13	..	0	— 23
0,800 -	0,005 -	— 27	— 37	— 10	— 9	..	1	— 18
0,400 -	0,005 -	— 16	— 22	— 6	— 7	..	— 1	— 9
0,200 -	0,005 -	— 8	— 12	— 4	— 2	..	2	— 6
0,095 -	0,005 -	— 2	— 3	— 1	1	..	2	— 3
0,090 -	0,010 -	2	3	1	3	3	2	— 1
0,015 -	0,015 -	12	18	6	..	4	— 2	8
0,005 -	0,005 -	8	11	3	..	1	— 2	7
0,0015 -	0,0015 -	6	7	1	..	1	0	5
0,001 -	0,001 -	6	7	1	..	1	0	5
0,000 -	0,001 -	8	8	0	..	1	1	7

Tabelle 14.

Flüssigkeitspotentiale in der Kette: 0,1 mol. KCl | 3,5 oder 1,75 mol. KCl | Lösung X.

Potentiale in zehntel Millivolt. Temp. = 18°.

Die X-Lösungen enthalten NaCl + 0,1 mol. HCl.

Zusammensetzung der Lösung X	$E_{3,5}$	$E_{1,75}$	$\Delta E_{ber.}$	$\Delta E_{exp.}$		$\Delta E_{exp.} - \Delta E_{ber.}$	$E_{3,5} - \Delta E_{exp.}$
	berechnet nach Henderson		nach Henderson	nach S. u. L.	nach Bj. u. U.		
NaCl HCl							
1,488 m. 0,100 m.	— 14	— 18	— 4	..	5	9	— 19
1,070 - 0,100 -	— 5	— 5	0	..	9	9	— 14
0,100 - 0,100 -	38	57	19	..	18 [1]	— 1	20
0,000 - 0,100 -	47	70	23	(43) [3]	20 [2]	— 3	27

[1] Werte variierend von 13 bis 23.

[2] Meistens wurde 20 gefunden. Gelegentlich wurden Werte von 19 bis 39 beobachtet.

[3] Nicht mitgerechnet.

Tabelle 15.

Flüssigkeitspotentiale in der Kette: 0,1 mol. KCl | 3,5 oder 1,75 mol. KCl | Lösung X.
Potentiale in zehntel Millivolt. Temp. = 18°.
Die X-Lösungen enthalten KCl + HCl.

Zusammensetzung der Lösung X	$E_{3,5}$	$E_{1,75}$	$\Delta E_{ber.}$	$\Delta E_{exp.}$		$\Delta E_{exp.} - \Delta E_{ber.}$	$E_{3,5} - \Delta E_{exp.}$
	berechnet nach Henderson		nach Henderson	nach S. u. L.	nach Bj. u. U.		
KCl HCl							
2,100 m. 0,001 m.	— 4	— 4	0	0	..	0	— 4
1,578 - 0,010 -	— 2	— 1	1	..	2	1	— 4
1,500 - 0,003 -	— 3	— 3	0	0	..	0	— 3
0,600 - 0,003 -	— 1	— 1	0	0	..	0	— 1
0,400 - 0,001 -	— 1	0	1	0	..	— 1	— 1
0,098 - 0,002 -	1	2	1	1	..	0	0
1,488 - 0,100 -	17	25	8	..	13	5	4
0,400 - 0,025 -	8	13	5	8	..	3	0
0,400 - 0,010 -	2	4	2	3	..	1	— 1
0,400 - 0,005 -	— 1	— 1	0	1	..	1	— 2
0,090 - 0,010 -	6	10	4	6 [2]	5	1	1
0,050 - 0,050 -	26	41	15	25	..	10	1
0,020 - 0,080 -	39	59	20	37	..	17	2
0,000 - 0,100 -	47	70	23	43 [2]	20 [1]	— 3	27

[1] Meistens wurde 20 gefunden. Gelegentlich wurden Werte von 19 bis 39 beobachtet.
[2] Nicht mitgerechnet.

Tabelle 16.

Flüssigkeitspotentiale in der Kette: 0,1 mol. KCl | 3,5 oder 1,75 mol. KCl | Lösung X.
Potentiale in zehntel Millivolt. Temp. = 18°.
Die X-Lösungen enthalten NaCl + NaOH.

Zusammensetzung der Lösung X		$E_{3,5}$ berechnet nach Henderson	$E_{1,75}$ berechnet nach Henderson	$\Delta E_{ber.}$ nach Henderson	$\Delta E_{exp.}$ nach Sörensen[1]	$\Delta E_{exp.}$ nach Bj. u. U.	$\Delta E_{exp.} - \Delta E_{ber.}$	$E_{3,5} - \Delta E_{exp.}$
NaCl	NaOH							
0,090 m.	0,010 m.	— 8	— 13	— 5	0	..	5	— 8
0,050 -	0,050 -	— 18	— 28	— 10	— 11	..	— 1	— 7
0,000 -	0,100 -	— 28	— 44	— 16	— 19	— 8	3	— 15
						— 13		
0,007 -	0,003 -	1	— 1	— 2	..	1	3	0
0,003 -	0,007 -	— 1	— 4	— 3	..	— 1	2	0
0,000 -	0,010 -	— 3	— 6	— 3	..	0	3	— 3

[1] S. P. L. Sørensen, Compt. rend. Lab. Carlsberg, Kopenhagen **8** (1910), 31.

Kontrolle für die Richtigkeit der angewandten Überführungszahl von Kaliumchlorid.

2. Bei den ausgeführten Berechnungen wurde die Überführungszahl t_K des Kaliumions in Kaliumchlorid gleich 0,497 genommen. Dieser Wert ist nach der Meinung anderer Forscher zu hoch, namentlich in konzentrierten Lösungen. SCATCHARD[1] gibt an, dass die Formel

$$1 - 2t_K = 0{,}005 + 0{,}028\sqrt{m} \qquad \text{(III, 6)}$$

wo t_K die Überführungszahl und m die Molalität (Mol./1000 g. H_2O) ist, mit den experimentellen Bestimmungen in 0,01, 0,1 und 1,25 molaren Lösungen in Übereinstimmung steht. Nach dieser Formel ist t_K in 0,1 molarer Lösung 0,493, während es in 3,5 mol. KCl, die 3,89[2] Mol. pro 1000 g. H_2O enthält, 0,470 ist.

Für einige ausgewählte Ketten haben wir die Flüssigkeitspotentiale sowohl für $t_K = 0{,}497$ wie für t_K nach SCATCHARDS Formel berechnet. Dabei ist m in der Formel für t_K gleich dem Mittelwert der Molalität der zwei sich berührenden Lösungen gesetzt. Die Resultate der Berechnungen sind in Tabelle 17 zusammengestellt. Es ist schwierig bestimmte Schlüsse aus den Daten der Tabelle zu ziehen. Doch scheint jedenfalls die Anwendung von $t_K = 0{,}497$ nicht schlechter zu stimmen als die Anwendung von t_K nach der SCATCHARD'schen Formel.

3. Nach HENDERSONS Formel ist das Potential zwischen einer konzentrierten KCl-Lösung und einer Salzsäurelösung stark abhängig von der Konzentration der Salzsäure. FALES

[1] G. SCATCHARD, Journ. Amer. Chem. Soc. **47** (1925), 696.

[2] Dabei ist das apparente Molvolumen von KCl nach LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL 5. Ausg. S. 426 (1923) gleich 28 genommen.

Tabelle 17.

Abhängigkeit der Flüssigkeitspotentiale (E_1 und E_2) von der Überführungszahl (t_K) des Kaliumions in Kaliumchloridlösungen. Die Potentiale sind in zehntel Millivolt angegeben, und die Zahlen gelten für 18° C.

Kette:	$t_K = 0{,}497$			t_K nach Scatchard					$\Delta E_{ber.}$		$\Delta E_{exp.}$
	E_1	E_2	$E_1 + E_2$	$t_{K,1}$	E_1	$t_{K,2}$	E_2	$E_1 + E_2$	$t_K = 0{,}497$	t_K nach Scatchard	
0,1 m. KCl | 3,5 m. KCl | 0,1 m. HCl . . .	— 5	52	47	0,478	— 37	0,478	75	38	23	28	20 [1]
0,1 m. KCl | 1,75 m. KCl | 0,1 m. HCl . . .	— 4	74	70	0,486	— 19	0,486	85	66			
0,1 m. KCl | 3,5 m. KCl | 0,1 m. NaOH .	— 5	— 24	— 29	0,478	— 37	0,478	3	— 34	— 15	— 13	— 8
0,1 m. KCl | 1,75 m. KCl | 0,1 m. NaOH .	— 4	— 40	— 44	0,486	— 19	0,486	— 28	— 47			
0,1 m. KCl | 3,5 m. KCl | 0,001 m. HCl .	— 5	13	8	0,478	— 37	0,478	72	35	0	6	1
0,1 m. KCl | 1,75 m. KCl | 0,001 m. HCl .	— 4	12	8	0,486	— 19	0,486	60	41			

[1] Am häufigsten wurde 20 gemessen. Gelegentlich wurden Werte von 19 bis 39 beobachtet.

und Vosburgh[1] behaupten indessen experimentell nachgewiesen zu haben, dass die Flüssigkeitspotentiale zwischen einer gesättigten KCl-Lösung und Salzsäuren, deren Konzentrationen zwischen 0,1 und 1 molar lagen, gleich Null sind. Dieses merkwürdige Resultat ist unserer Meinung nach dadurch künstlich hervorgerufen, dass die Verfasser bei ihren Überlegungen ohne Berechtigung angenommen haben, dass die Aktivitäten der Chlorionen und der Wasserstoffionen in genau gleicher Weise sich ändern, wenn die Konzentration der Salzsäure von 0,1 bis 1 molar variiert. Diese Annahme ist sicher nicht einwandsfrei.

Scatchard[2] ist auch der Meinung, dass die Behauptung von Fales und Vosburgh unhaltbar ist. Er meint aber doch, dass das Flüssigkeitspotential für Säurekonzentrationen gleich oder kleiner als 0,1 mol. unabhängig von der Säurekonzentration ist.

Für das Flüssigkeitspotential zwischen 0,1 mol. Salzsäure und gesättigter (etwa 4,1 mol.) KCl-Lösung berechnet Scatchard bei 25° einen Wert von 0,0047 Volt, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem von uns gegenüber 3,5 mol. KCl berechneten Wert von 0,0052 Volt bei 18°. Die Behauptung Scatchards, dass derselbe Wert für alle niedrigeren Säurekonzentrationen gelten sollte, ist indessen sehr unwahrscheinlich. Sie wird experimentell nur durch zwei Messungen mit 0,05 molaren Lösungen gestützt, da Scatchards eigene Messungen mit 0,01 molarer Salzsäure ausserhalb seiner Kurve fallen, und Messungen bei tieferen Konzentrationen nicht vorhanden sind. Nach Hendersons Formel

[1] H. A. Fales und W. C. Vosburgh, Journ. Amer. Chem. Soc. **40** (1918), 1281.

[2] G. Scatchard, Journ. Amer. Chem. Soc. **47** (1925), 696.

soll das Potential für HCl-Konzentrationen unter 0,1 molar mit abnehmender Konzentration eine deutliche weitere Abnahme zeigen.

4. Eine Prüfung des Extrapolationsverfahrens von Bjerrum.

1. Nimmt man an, dass Hendersons Formel für das Flüssigkeitspotential richtig ist, so kann man aus den Zahlen der Tabellen 13—16 etwas über die Genauigkeit des Bjerrum'schen Extrapolationsverfahrens herauslesen. Ist nämlich der experimentell gefundene ΔE-Wert gleich dem nach Henderson berechneten Wert $E_{3,5}$ für das Flüssigkeitspotential bei Einschaltung einer 3,5 mol. KCl-Lösung, so geben die beiden Verfahren dasselbe Resultat. Sind diese Werte dagegen verschieden, so bedeutet dies, dass die beiden Verfahren mit einander nicht übereinstimmen. In der letzten (7.) Kolumne der Tabellen sind die Werte von $E_{3,5} - \Delta E_{exp.}$ zusammengestellt. Nach diesen Zahlen zu urteilen ist der Fehler bei der Bjerrum'schen Extrapolation nicht unbeträchtlich. Er ist jedenfalls nicht klein gegen ΔE.

Dieses Resultat stimmt vollständig überein mit den ursprünglichen Angaben von Bjerrum, der seine erste Abhandlung[1] mit folgenden Worten schliesst: »... es ist erlaubt anzunehmen ..., dass man ... aus dem Unterschiede zwischen den mit halbgesättigter und mit gesättigter Chlorkaliumlösung gefundenen Werten auf die Grössenordnung der Fehler schliessen darf, die man begeht, wenn man annimmt, dass eine gesättigte Chlorkaliumlösung das Diffusionspotential eliminiert. Und ich glaube weiter, dass man ... durch die kleine Extrapolation etwas bessere Werte bekommen kann«.

[1] N. Bjerrum, Zeitschr. physik. Chem. **53** (1905), 428.

IV. Messungen in Mischungen von Salzsäure und Alkalichloriden.

1. Definition von Wasserstoffionenaktivität und von Normalwasserstoffelektrode.

1. Die Wasserstoffionenaktivität A_H ist nach G. N. Lewis definiert durch die folgende Gleichung:

$$RT \ln A_H = W. \qquad (IV, 1)$$

Hier ist R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und W die Arbeit, die bei reversibler, isothermer Überführung von 1 Mol Wasserstoffion von der betreffenden Lösung in eine Lösung mit demselben elektrischen Potential und der H^+-Aktivität 1 gewonnen wird. Wir rechnen mit der Überführung von einem wasserfreien Wasserstoffion, trotzdem die Wasserstoffionen in wässriger Lösung sicher fast ausschliesslich in hydratisierter Form vorhanden sind. A_H ist deshalb die Aktivität der wasserfreien Wasserstoffionen. Sie ist auch als die apparente Wasserstoffionenaktivität bezeichnet worden[1].

Bei der Definition der H^+-Aktivität nach Gleichung (IV, 1) ist es zuerst willkürlich, welcher Lösung man die H^+-Aktivität 1 zuerteilt. Es ist möglich diese Wahl in solcher Weise zu treffen, dass in genügend verdünnter wässriger Lösung H^+-Aktivität und H^+-Konzentration einander gleich werden:

$$\lim_{c=0} \frac{A_H}{[H^+]} = 1 \qquad (IV, 2)$$

$[H^+]$ bezeichnet die Gesammtkonzentration der mehr oder weniger hydratisierten Wasserstoffionen. In dieser gewöhn-

[1] N. Bjerrum, Zeitschr. anorg. u. allg. Ch. **109** (1920), 275 und Zeitschr. physik. Chem. **104** (1923), 424.

lich angewandten Weise werden wir auch hier die Aktivitätsskala festlegen.

Das Verhältnis $A_H/[H^+]$ nennt man den Aktivitätskoeffizienten der H^+-Ionen. Wir werden diesen Koeffizienten mit f_H bezeichnen.

2. Die Normalwasserstoffelektrode ist eine Wasserstoffelektrode, in welcher der Partialdruck des Wasserstoffs 760 mm. Quecksilber beträgt, und die H^+-Aktivität in der umspülenden Lösung gleich 1 ist. Wir werden das Potential der 0,1 molaren KCl-Kalomelelektrode, gemessen gegen eine solche Normalwasserstoffelektrode unter Elimination des Flüssigkeitspotentials, mit E_0 bezeichnen. Bezeichnen wir mit E das entsprechende Potential der Kalomelelektrode gegen eine Wasserstoffelektrode mit der H^+-Aktivität A_H, so gilt nach (IV, 1):

$$RT \ln A_H = (E_0 - E) F \qquad \text{(IV, 3)}$$

oder

$$E_0 = E + \frac{RT}{F} \ln A_H. \qquad \text{(IV, 4)}$$

Kennt man das Potential E_0, ist es mittels dieser Gleichung möglich nach einer experimentellen Bestimmung von E die H^+-Aktivität der Lösung zu berechnen.

3. E_0 lässt sich nun in folgender Weise bestimmen. Es sei E das gemessene und für Flüssigkeitspotentiale korrigierte[1] Potential der Kalomelelektrode gegen eine Wasserstoffelektrode in einer Mischung von Salzsäure und einem Chlorid. Wir können dann die Grösse $E_{0,\,c,\,c_H}$ berechnen:

$$E_{0,\,c,\,c_H} = E + \frac{RT}{F} \ln c_H. \qquad \text{(IV, 5)}$$

[1] Über die Bedeutung der dabei eingeführten willkürlichen Annahme, vgl. Teil I, S. 7.

Hier ist c_H die Konzentration der Salzsäure und c die gesammte Chlorionenkonzentration (Summe der HCl-Konzentration und der Chlorid-Konzentration).

Bei konstanter Chlorionenkonzentration c ändert sich der Wert von $E_{0,\,c,\,c_H}$ nur wenig mit der H^+-Konzentration c_H, namentlich bei kleinen Werten von c_H. Es ist deshalb möglich mit guter Genauigkeit einen Grenzwert von $E_{0,\,c,\,c_H}$, der für salzsäurearme Lösungen gilt, anzugeben. Wir werden diesen Grenzwert mit $E_{0,\,c}$ bezeichnen:

$$E_{0,\,c} = \lim_{c_H = 0} E_{0,\,c,\,c_H}. \qquad \text{(IV, 6)}$$

$E_{0,\,c}$ ist eine Funktion der Chlorionenkonzentration, und der gesuchte Wert von E_0 ist einfach gleich dem Grenzwert von $E_{0,\,c}$ bei abnehmender Chlorionenkonzentration. Für genügend kleine Werte von c_H gilt nämlich nach (IV, 5)

$$E_{0,\,c} = E + \frac{RT}{F} \ln c_H. \qquad \text{(IV, 7)}$$

Aus (IV, 4) und (IV, 7) folgt:

$$E_0 - E_{0,\,c} = \frac{RT}{F} \ln \frac{A_H}{c_H}. \qquad \text{(IV, 8)}$$

Nach unser Festlegung der A_H-Skala (IV, 2) ist

$$\lim_{c\,=\,0} \ln \frac{A_H}{c_H} = 0. \qquad \text{(IV, 9)}$$

Folglich hat man auch

$$\lim_{c\,=\,0} E_{0,\,c} = E_0. \qquad \text{(IV, 10)}$$

Hat man für eine Reihe von abnehmenden c-Werten $E_{0,\,c}$ experimentell bestimmt, so kann man E_0 als den Grenzwert von $E_{0,\,c}$ bei unendlich kleinem c extrapolieren.

2. Messungen von Wasserstoffelektroden in Mischungen von Salzsäure und Kalium- oder Natriumchlorid gegen eine 0,1 molare KCl-Kalomelelektrode.

A. Ausführung der Messungen.

1. Die Ausführung der Potentialmessungen und die Herstellung der Kalomel-Elektroden sind schon in der Einleitung besprochen worden. Hier ist nur folgendes zuzufügen.

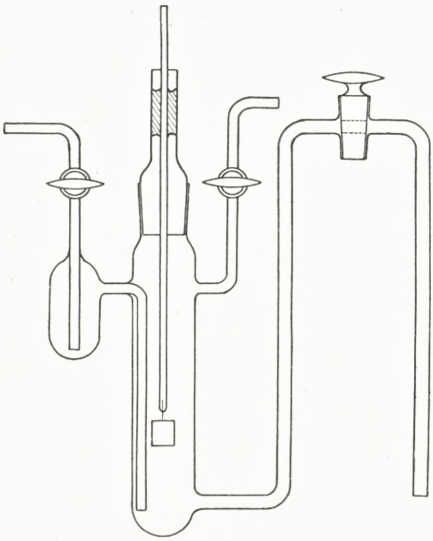


Fig. 2.

Als Wasserstoffelektrodengefäss wurde das in Fig. 2 abgebildete Modell angewandt, und die Wasserstoffelektrode wurde mit der Kalomelelektrode mittels einer KCl-Brücke, wie auf S. 22 beschrieben verbunden.

Das angewandte Natriumchlorid war von Kahlbaum (»geschmolzen zur Analyse«). In einer 1,5 molaren Lösung aus diesem Präparat wurde p_H zu etwa 9 bestimmt. Die Lösung enthielt eine säureverbrauchende Substanz, zu deren Neutralisation pro Liter $0{,}4 \cdot 10^{-4}$ Mol der zugesetzten Säure verbraucht wurden. Diese Zahl wurde durch Titration nach dem von Bjerrum[1] zur Titration von sehr kleinen Säure- und Basemengen ausgebildeten Verfahren bestimmt. In den säurearmen ($c_{HCl} = 0{,}001$), salzreichen ($c_{Cl} > 0{,}1$) Lösungen

[1] N. Bjerrum, Ann. Acad. Scient. Fennicæ, A, **29**, No. 1 (1927).

spielt dieser Säureverbrauch eine Rolle und wurde bei der Herstellung der Lösungen berücksichtigt.

Das angewandte Kaliumchlorid war aus einem Präparat von MERCK (»pro analysi«) durch zweimalige Umkrystallisation und nachfolgende Schmelzung im Platintiegel in einem elektrischen Ofen hergestellt. Eine 1,5 molare Lösung hatte einen p_H-Wert kleiner als 8,5 und eine darin enthaltene Verunreinigung verbrauchte von zugesetzter Säure $0{,}2 \cdot 10^{-4}$ Mol pro Liter. Hierfür wurde korrigiert.

Zur Herstellung der Lösungen wurde eine 1 molare Salzsäure angewandt, die aus umdestillierter Salzsäure hergestellt und auf Natriumoxalat nach SØRENSEN[1] eingestellt wurde.

Das zur Herstellung der Lösungen angewandte Wasser wurde durch eine besonders sorgfältige Destillation gereinigt und besass fast immer eine Leitfähigkeit kleiner als $0{,}2 \cdot 10^{-6}$. Zu den säureärmsten Lösungen ($c_{HCl} < 0{,}001$ m.) wurde Wasser angewandt, dessen spezifische Leitfähigkeit kleiner als $0{,}1 \cdot 10^{-6}$ war.

Wasserstoff wurde elektrolytisch aus 30 %-iger Kaliumhydroxydlösung dargestellt und mit alkalischer Pyrogallollösung gewaschen.

Um sicher zu sein, dass die Säurekonzentration in dem Wasserstoffelektrodengefäss durch Adsorption von Salzsäure an der platinierten Elektrode nicht verkleinert worden war, wurde die Elektrodenlösung so lange erneuert, bis das Potential bei Erneuerung der Lösung sich nicht mehr änderte. In den säureärmsten Lösungen war hierzu eine 3- oder 4-malige Erneuerung notwendig.

B. Messungsresultate.

Die Messungsresultate sind in den Tabellen 18—25 zusammengestellt.

[1] S. P. L. SØRENSEN u. A. C. ANDERSEN, Zeitschr. anal. Ch. **44** (1905), 156.

Die zwei ersten Kolumnen geben die Zusammensetzung der Wasserstoffelektrodenlösung. Die 3. Kolumne gibt unter der Bezeichnung E_{760} das Potential der 0,1 mol. KCl-Kalomelelektrode gegenüber einer Wasserstoffelektrode, in welcher der Wasserstoffdruck (korrigiert für den Dampfdruck des Wassers) 760 mm beträgt. E_{760} wurde aus dem gemessenen Potential durch Addition einer Grösse E_{Bar} berechnet:

$$E_{Bar} = \frac{RT}{2F \log e} \log \frac{760}{B - p}. \qquad (IV, 11)$$

(B = Barometerstand, p = Tension des Wasserdampfes).

In der 4. Kolumne ist die Korrektion K_{Fl} für die zwei Flüssigkeitspotentiale angegeben, berechnet in der früher angegebenen Weise nach Henderson's Formel. Das für die Flüssigkeitspotentiale korrigierte Potential E ist in Kolumne 5 angeführt.

In der 6. Kolumne steht der Wert von $E_{0,\,c,\,c_H}$, berechnet nach der Formel IV, 5; in der 7. Kolumne der Wert der totalen Ionenkonzentration c (Summe der Chlorid- und der Salzsäurekonzentration), und endlich steht in der letzten Kolumne unter der Bezeichnung $E_{0,\,c}$ der Mittelwert der $E_{0,\,c,\,c_H}$-Werte in salzsäurearmen Lösungen bei der betreffenden Ionenkonzentration.

In Tabelle 26 sind die in HCl, KCl und NaCl gefundenen $E_{0,\,c}$-Werte zusammengestellt. Die $E_{0,\,c}$-Werte in HCl sind den Tabellen 18--21 entnommen. In diesen Tabellen sind nämlich unsere Versuche mit reinen Salzsäurelösungen auch angeführt. Die $E_{0,\,c,\,c_H}$-Werte für diese Lösungen können natürlich direkt als $E_{0,\,c}$-Werte verwendet werden.

Tabelle 18.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | gesätt. KCl | HCl + NaCl | H_2Pt bei 0°.

Mol pro Liter HCl	Mol pro Liter NaCl	E_{760}	K_{Fl}[1]	E	$E_{0,\,c,\,c_H}$	c	$E_{0,\,c}$
0,01	1,49	0,4329	0,0037	0,4366	0,3282	1,5	0,3288
0,001	1,499	0,4880	0,0040	0,4920	0,3294		
0,01	0,99	0,4392	0,0028	0,4420	0,3336	1,0	0,3337
0,001	0,999	0,4932	0,0032	0,4964	0,3378		
0,01	0,29	0,4461	0,0009	0,4470	0,3386	0,3	0,3386
0,001	0,299	0,5000	0,0013	0,5013	0,3387		
0,01	0,09	0,4472	— 0,0002	0,4470	0,3386	0,1	0,3384
0,001	0,099	0,5003	0,0005	0,5008	0,3382		
0,003	0,027	0,4743	— 0,0003	0,4740	0,3373	0,03	0,3373
0,001	0,029	0,4999	— 0,0001	0,4998	0,3372		
0,01	0,000	0,4468	— 0,0011	0,4457	0,3373		
0,005	0,005	0,4619	— 0,0007	0,4612	0,3365	0,01	0,3366
0,001	0,009	0,4998	— 0,0004	0,4994	0,3368		
0,003	0,000	0,4744	— 0,0006	0,4738	0,3371		
0,0009	0,0021	0,5015	— 0,0006	0,5009	0,3359	0,003	0,3356
0,0003	0,0027	0,5268	— 0,0006	0,5262	0,3353		
0,001	0,0000	0,4993	— 0,0006	0,4987	0,3361		
0,0001	0,0009	0,5530	— 0,0006	0,5524	0,3356	0,001	0,3356
0,0003	0,0000	0,5272	— 0,0007	0,5265	0,3356		

[1] Die Werte sind berechnet für 3,5 mol. KCl. Die bei 0° gesättigte Lösung ist nur wenig schwächer.

Tabelle 19.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | HCl + NaCl | H_2Pt bei 18°.

Mol pro Liter HCl	Mol pro Liter NaCl	E_{760}	K_{Fl}	E	$E_{0,\,c,\,c_H}$	c	$E_{0,\,c}$
0,1	1,488	0,3850	0,0015	0,3865	0,3288	1,588	0,3294
0,01	1,578	0,4413	0,0040	0,4453	0,3299		
0,01	1,49	0,4412	0,0040	0,4452	0,3298	1,5	0,3304
0,001	1,499	0,4999	0,0042	0,5041	0,3310		
0,01	0,99	0,4471	0,0030	0,4501	0,3347	1,0	0,3350
0,001	0,999	0,5050	0,0034	0,5084	0,3353		

Tabelle 19 (Fortsetzung).

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | HCl + NaCl | H_2Pt bei 18°.

Mol pro Liter HCl	NaCl	E_{760}	K_{Fl}	E	E_{0,c,c_H}	c	$E_{0,c}$
0,01	0,29	0,4539	0,0009	0,4548	0,3394	0,3	0,3397
0,001	0,299	0,5118	0,0014	0,5132	0,3400		
0,1	0,1	0,3991	— 0,0038	0,3953	0,3376		
0,10	0,00	0,3998	— 0,0047	0,3951	0,3374		
0,05	0,05	0,4154	— 0,0024	0,4130	0,3379		
0,04	0,06	0,4209	— 0,0019	0,4190	0,3382		
0,01	0,09	0,4549	— 0,0002	0,4547	0,3393	0,1	0,3393
0,001	0,099	0,5118	0,0005	0,5123	0,3392		
0,015	0,015	0,4450	— 0,0012	0,4438	0,3386		
0,003	0,027	0,4845	— 0,0003	0,4842	0,3386	0,03	0,3385
0,001	0,029	0,5115	— 0,0001	0,5114	0,3383		
0,010	0,000	0,4546	— 0,0012	0,4534	0,3380		
0,009	0,001	0,4576	— 0,0011	0,4565	0,3385		
0,007	0,003	0,4635	— 0,0009	0,4626	0,3383		
0,005	0,005	0,4717	— 0,0008	0,4709	0,3381		
0,003	0,007	0,4844	— 0,0006	0,4838	0,3382	0,01	0,3381
0,001	0,009	0,5116	— 0,0004	0,5112	0,3381		
0,0030	0,0000	0,4839	— 0,0007	0,4832	0,3376		
0,0015	0,0015	0,5004	— 0,0006	0,4998	0,3369		
0,0009	0,0021	0,5132	— 0,0006	0,5126	0,3369	0,003	0,3367
0,0003	0,0027	0,5403	— 0,0006	0,5397	0,3364		
0,0010	0,0000	0,5113	— 0,0008	0,5106	0,3375		
0,0003	0,0007	0,5408	— 0,0007	0,5401	0,3368	0,001	0,3369
0,0001	0,0009	0,5684	— 0,0007	0,5677	0,3369		
0,0003	0,0000	0,5412	— 0,0007	0,5405	0,3372		

Tabelle 20.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | HCl + NaCl | H_2Pt bei 25°.

Mol pro Liter HCl	NaCl	E_{760}	K_{Fl}	E	E_{0,c,c_H}	c	$E_{0,c}$
0,1	1,488	0,3862	0,0015	0,3877	0,3286	1,588	0,3392
0,01	1,578	0,4439	0,0041	0,4480	0,3298		
0,01	1,49	0,4442	0,0040	0,4482	0,3300	1,5	0,3304
0,001	1,499	0,5038	0,0043	0,5081	0,3308		

Tabelle 20 (Fortsetzung).

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | HCl + NaCl | H_2Pt bei 25°.

Mol pro Liter HCl	NaCl	E_{760}	K_{Fl}	E	E_{0,c,c_H}	c	$E_{0,c}$
0,01	0,99	0,4500	0,0031	0,4531	0,3349	1,0	0,3350
0,001	0,999	0,5090	0,0035	0,5125	0,3352		
0,01	0,29	0,4568	0,0009	0,4577	0,3395	0,3	0,3395
0,001	0,299	0,5153	0,0014	0,5167	0,3394		
0,1	0,1	0,4011	— 0,0039	0,3972	0,3381		
0,10	0,00	0,4009	— 0,0048	0,3961	0,3370		
0,05	0,05	0,4173	— 0,0025	0,4148	0,3379		
0,01	0,09	0,4574	— 0,0002	0,4572	0,3390	0,1	0,3392
0,001	0,099	0,5162	0,0005	0,5167	0,3394		
0,015	0,015	0,4471	— 0,0012	0,4559	0,3381	0,03	0,3382
0,001	0,029	0,5157	— 0,0001	0,5156	0,3383		
0,010	0,000	0,4568	— 0,0012	0,4556	0,3374		
0,007	0,003	0,4670	— 0,0009	0,4661	0,3387		
0,005	0,005	0,4752	— 0,0007	0,4745	0,3385		
0,003	0,007	0,4881	— 0,0005	0,4876	0,3385	0,01	0,3383
0,001	0,009	0,5157	— 0,0004	0,5153	0,3380		
0,0030	0,0000	0,4874	— 0,0007	0,4867	0,3376		
0,0015	0,0015	0,5047	— 0,0006	0,5041	0,3372		
0,0009	0,0021	0,5175	— 0,0006	0,5169	0,3369	0,003	0,3369
0,0003	0,0027	0,5456	— 0,0006	0,5450	0,3368		
0,0010	0,0000	0,5156	— 0,0007	0,5149	0,3376		
0,0003	0,0007	0,5456	— 0,0007	0,5449	0,3367	0,001	0,3370
0,0001	0,0009	0,5743	— 0,0007	0,5736	0,3372		
0,0003	0,0000	0,5461	— 0,0008	0,5453	0,3371		

Tabelle 21.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | HCl + NaCl | H_2Pt bei 37°.

Mol pro Liter HCl	NaCl	E_{760}	K_{Fl}	E	E_{0,c,c_H}	c	$E_{0,c}$
0,1	1,488	0,3880	0,0016	0,3896	0,3281	1,588	0,3289
0,01	1,578	0,4484	0,0043	0,4527	0,3297		
0,01	1,49	0,4486	0,0042	0,4528	0,3298	1,5	0,3302
0,001	1,499	0,5107	0,0045	0,5152	0,3307		

Tabelle 21 (Fortsetzung).

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | HCl + NaCl | H_2Pt bei 37°.

Mol pro Liter HCl	NaCl	E_{760}	K_{Fl}	E	E_{0,c,c_H}	c	$E_{0,c}$
0,01	0,99	0,4542	0,0032	0,4574	0,3344	1,0	0,3350
0,001	0,999	0,5164	0,0036	0,5200	0,3355		
0,01	0,29	0,4607	0,0010	0,4617	0,3387	0,3	0,3389
0,001	0,299	0,5220	0,0015	0,5235	0,3390		
0,1	0,1	0,4024	— 0,0041	0,3983	0,3368		
0,10	0,00	0,4022	— 0,0050	0,3972	0,3357		
0,05	0,05	0,4194	— 0,0026	0,4168	0,3368		
0,01	0,09	0,4612	— 0,0002	0,4610	0,3380	0,1	0,3379
0,001	0,099	0,5217	0,0005	0,5222	0,3377		
0,015	0,015	0,4505	— 0,0012	0,4493	0,3371	0,03	0,3373
0,003	0,027	0,4926	— 0,0003	0,4923	0,3371		
0,001	0,029	0,5222	— 0,0001	0,5221	0,3376		
0,010	0,000	0,4610	— 0,0013	0,4597	0,3367		
0,007	0,003	0,4724	— 0,0010	0,4714	0,3389		
0,005	0,005	0,4805	— 0,0009	0,4796	0,3381	0,01	0,3372
0,003	0,007	0,4929	— 0,0006	0,4923	0,3371		
0,001	0,009	0,5212	— 0,0004	0,5208	0,3363		
0,003	0,000	0,4927	— 0,0007	0,4920	0,3368		
0,0015	0,0015	0,5111	— 0,0006	0,5105	0,3368	0,003	0,3363
0,0009	0,0021	0,5242	— 0,0006	0,5236	0,3363		
0,0003	0,0027	0,5530	— 0,0006	0,5524	0,3357		
0,0010	0,0000	0,5219	— 0,0007	0,5212	0,3367		
0,0003	0,0027	0,5541	— 0,0007	0,5534	0,3367	0,001	0,3365
0,0001	0,0029	0,5830	— 0,0007	0,5823	0,3363		
0,0003	0,0000	0,5541	— 0,0009	0,5532	0,3365		

Tabelle 22.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | HCl + KCl | H_2Pt bei 0°.

Mol pro Liter HCl	KCl	E_{760}	K_{Fl}	E	E_{0,c,c_H}	c	$E_{0,c}$
0,01	1,49	0,4417	0,0002	0,4419	0,3335	1,5	0,3335
0,001	1,499	0,4958	0,0004	0,4962	0,3336		
0,01	0,99	0,4452	0,0001	0,4453	0,3369	1,0	0,3368
0,001	0,999	0,4989	0,0003	0,4492	0,3366		

Tabelle 22 (Fortsetzung).

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | HCl + KCl | H_2Pt bei 0°.

Mol pro Liter HCl	KCl	E_{760}	K_{Fl}	E	E_{0,c,c_H}	c	$E_{0,c}$
0,01	0,29	0,4485	— 0,0002	0,4483	0,3399	0,3	0,3398
0,001	0,299	0,5022	0,0001	0,5023	0,3397		
0,01	0,090	0,4485	— 0,0006	0,4479	0,3395	0,1	0,3393
0,001	0,099	0,5018	— 0,0001	0,5017	0,3391		
0,01	0,02	0,4477	— 0,0008	0,4469	0,3385	0,03	0,3381
0,001	0,029	0,5006	— 0,0003	0,5003	0,3377		
0,01	0,000	0,4468	— 0,0011	0,4457	0,3373	0,01	0,3370
0,001	0,009	0,5000	— 0,0004	0,4996	0,3370		
0,003	0,000	0,4744	— 0,0006	0,4738	0,3371		
0,001	0,002	0,4998	— 0,0006	0,4992	0,3366	0,003	0,3366

Tabelle 23.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | HCl + KCl | H_2Pt bei 18°.

Mol pro Liter HCl	KCl	E_{760}	K_{Fl}	E	E_{0,c,c_H}	c	$E_{0,c}$
0,1	1,488	0,3922	— 0,0017	0,3905	0,3328	1,588	0,3335
0,01	1,578	0,4492	0,0003	0,4495	0,3341		
0,01	1,49	0,4491	0,0002	0,4493	0,3339	1,5	0,3341
0,001	1,499	0,5070	0,0004	0,5074	0,3343		
0,01	0,99	0,4527	0,0001	0,4528	0,3374	1,0	0,3375
0,001	0,999	0,5104	0,0004	0,5108	0,3377		
0,01	0,29	0,4560	— 0,0003	0,4557	0,3403	0,3	0,3403
0,001	0,299	0,5132	0,0002	0,5134	0,3403		
0,10	0,00	0,3998	— 0,0047	0,3951	0,3374		
0,01	0,09	0,4558	— 0,0006	0,4552	0,3398	0,1	0,3397
0,001	0,099	0,5128	— 0,0001	0,5127	0,3396		
0,01	0,02	0,4554	— 0,0009	0,4545	0,3391	0,03	0,3389
0,001	0,029	0,5123	— 0,0004	0,5119	0,3388		
0,010	0,000	0,4546	— 0,0012	0,4534	0,3380		
0,001	0,009	0,5111	— 0,0004	0,5107	0,3376	0,01	0,3376
0,003	0,000	0,4839	— 0,0007	0,4832	0,3376		
0,001	0,002	0,5112	— 0,0006	0,5106	0,3375	0,003	0,3375

Tabelle 24.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | HCl + KCl | H_2Pt bei 25°.

Mol pro Liter HCl	KCl	E_{760}	K_{Fl}	E	E_{0, c, c_H}	c	$E_{0, c}$
0,01	1,49	0,4517	0,0002	0,4519	0,3337	1,5	0,3338
0,001	1,499	0,5108	0,0004	0,5112	0,3339		
0,01	0,99	0,4553	0,0001	0,4554	0,3372	1,0	0,3372
0,001	0,999	0,5142	0,0004	0,5146	0,3373		
0,01	0,29	0,4586	— 0,0003	0,4583	0,3401	0,3	0,3401
0,001	0,299	0,5173	0,0002	0,5175	0,3402		
0,10	0,00	0,4009	— 0,0048	0,3961	0,3370		
0,01	0,09	0,4584	— 0,0006	0,4578	0,3396	0,1	0,3396
0,001	0,099	0,5170	— 0,0001	0,5169	0,3396		
0,01	0,02	0,4576	— 0,0009	0,4567	0,3385	0,03	0,3384
0,001	0,029	0,5161	— 0,0004	0,5157	0,3384		
0,010	0,000	0,4568	— 0,0012	0,4556	0,3374		
0,001	0,009	0,5153	— 0,0004	0,5149	0,3376	0,01	0,3376
0,003	0,000	0,4874	— 0,0007	0,4867	0,3376		
0,001	0,002	0,5154	— 0,0006	0,5148	0,3375	0,003	0,3375

Tabelle 25.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | HCl + KCl | H_2Pt bei 37°.

Mol pro Liter HCl	NaCl	E_{760}	K_{Fl}	E	E_{0, c, c_H}	c	$E_{0, c}$
0,01	1,49	0,4557	0,0002	0,4559	0,3329	1,5	0,3329
0,001	1,499	0,5169	0,0004	0,5173	0,3328		
0,01	0,99	0,4592	0,0001	0,4593	0,3363	1,0	0,3363
0,001	0,999	0,5203	0,0004	0,5207	0,3362		
0,01	0,29	0,4624	— 0,0003	0,4621	0,3391	0,3	0,3391
0,001	0,299	0,5234	0,0002	0,5236	0,3391		
0,10	0,00	0,4022	— 0,0050	0,3972	0,3357		
0,01	0,09	0,4624	— 0,0006	0,4618	0,3388	0,1	0,3386
0,001	0,099	0,5230	— 0,0001	0,5229	0,3384		
0,01	0,02	0,4617	— 0,0010	0,4607	0,3377	0,03	0,3375
0,001	0,029	0,5223	— 0,0004	0,5219	0,3374		
0,010	0,000	0,4610	— 0,0013	0,4597	0,3367		
0,001	0,009	0,5215	— 0,0004	0,5211	0,3368	0,01	0,3368
0,003	0,000	0,4927	— 0,0007	0,4920	0,3368		
0,001	0,002	0,5219	— 0,0006	0,5213	0,3368	0,003	0,3368

Tabelle 26.

$E_{0,c}$ in Lösungen von HCl, KCl und NaCl.

c	0,0003	0,001	0,003	0,01	0,03	0,1	0,3	1,0	1,5
a) bei 0°:									
in HCl	0,3356	0,3361	0,3371	0,3373					
in KCl			0,3366	0,3370	0,3381	0,3393	0,3398	0,3368	0,3335
in NaCl		0,3356	0,3356	0,3366	0,3373	0,3384	0,3386	0,3337	0,3288
b) bei 18°:									
in HCl	0,3372	0,3375	0,3376	0,3380		0,3374			
in KCl			0,3375	0,3376	0,3389	0,3397	0,3403	0,3375	0,3341
in NaCl		0,3369	0,3367	0,3381	0,3385	0,3393	0,3397	0,3350	0,3304
c) bei 25°:									
in HCl	0,3371	0,3376	0,3376	0,3374		0,3370			
in KCl			0,3375	0,3376	0,3384	0,3396	0,3401	0,3372	0,3338
in NaCl		0,3370	0,3369	0,3383	0,3382	0,3392	0,3395	0,3350	0,3304
d) bei 37°:									
in HCl	0,3365	0,3367	0,3368	0,3367		0,3357			
in KCl			0,3368	0,3368	0,3375	0,3386	0,3391	0,3363	0,3329
in NaCl		0,3365	0,3363	0,3372	0,3373	0,3379	0,3389	0,3350	0,3302

Tabelle 27.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | HCl + KCl | H_2Pt bei 18°.

Messungen von Sörensen und Linderström-Lang. 1924.

Mol pro Liter HCl	KCl	E_{760}	K_{Fl}	E	E_{0,c,c_H}	c	$E_{0,c}$
0,001	2,100	0,5040	0,0005	0,5045	0,3314	2,101	0,3314
0,0025	1,800	0,4824	0,0004	0,4828	0,3327	1,802	0,3327
0,003	1,500	0,4799	0,0004	0,4803	0,3347	1,50	0,3353
0,001	1,500	0,5087	0,0004	0,5091	0,3360		
0,0025	1,200	0,4865	0,0004	0,4869	0,3368	1,20	0,3368
0,001	0,900	0,5114	0,0004	0,5118	0,3387	0,90	0,3387
0,003	0,600	0,4853	0,0002	0,4855	0,3399	0,60	0,3404
0,001	0,600	0,5137	0,0003	0,5140	0,3409		
0,025	0,400	0,4335	— 0,0008	0,4327	0,3403	0,40	0,3407
0,010	0,400	0,4561	— 0,0002	0,4559	0,3405		
0,005	0,400	0,4735	0,0000	0,4735	0,3407		
0,004	0,400	0,4789	0,0001	0,4790	0,3406		
0,003	0,400	0,4863	0,0001	0,4864	0,3408		
0,0025	0,400	0,4911	0,0001	0,4912	0,3411		
0,002	0,400	0,4959	0,0002	0,4961	0,3404		
0,001	0,400	0,5142	0,0002	0,5144	0,3413		

Tabelle 27 (Fortsetzung).

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | HCl + KCl | H_2Pt bei 18°.

Messungen von Sörensen und Linderström-Lang. 1924.

Mol pro Liter HCl	KCl	E_{760}	K_{Fl}	E	E_{0,c,c_H}	c	$E_{0,c}$
0,0025	0,200	0,4910	0,0000	0,4910	0,3409	0,20	0,3409
0,08	0,02	0,4067	— 0,0039	0,4028	0,3395		
0,06	0,04	0,4136	— 0,0030	0,4106	0,3401		
0,05	0,05	0,4177	— 0,0026	0,4151	0,3400		
0,04	0,06	0,4229	— 0,0022	0,4207	0,3400		
0,03	0,07	0,4296	— 0,0017	0,4279	0,3400		
0,02	0,08	0,4392	— 0,0012	0,4380	0,3400		
0,01	0,09	0,4562	— 0,0006	0,4556	0,3402	0,10	0,3402
0,003	0,10	0,4861	— 0,0002	0,4859	0,3403		
0,0025	0,10	0,4907	— 0,0001	0,4906	0,3405		

Tabelle 28.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | HCl + NaCl | H_2Pt bei 18°.

Messungen von Sörensen und Linderström-Lang. 1924.

Mol pro Liter HCl	NaCl	E_{760}	K_{Fl}	E	E_{0,c,c_H}	c	$E_{0,c}$
0,005	2,000	0,4542	0,0047	0,4589	0,3261	2,00	0,3260
0,003	2,000	0,4667	0,0048	0,4615	0,3259		
0,005	1,600	0,4587	0,0038	0,4625	0,3301	1,60	0,3301
0,005	1,200	0,4630	0,0036	0,4666	0,3338	1,20	0,3337
0,003	1,200	0,4755	0,0037	0,4792	0,3336		
0,005	0,800	0,4673	0,0027	0,4700	0,3372	0,80	0,3372
0,005	0,400	0,4710	0,0016	0,4726	0,3398	0,40	0,3395
0,003	0,400	0,4832	0,0017	0,4849	0,3393		
0,005	0,200	0,4732	0,0008	0,4740	0,3412	0,2	0,3412
0,100	0,000	0,4011	— 0,0047	0,3964	0,3387	0,1 (HCl)	0,3387
0,010	0,090	0,4553	— 0,0002	0,4551	0,3397		
0,005	0,095	0,4725	0,0002	0,4727	0,3399		
0,003	0,100	0,4849	0,0003	0,4852	0,3396	0,1	0,3399
0,002	0,098	0,4953	0,0004	0,4957	0,3400		
0,005	0,080	0,4728	0,0001	0,4729	0,3401	0,085	0,3401

C. Vergleich mit älteren Messungen.

In der Litteratur liegen mehrere Messungen vor, die zur Kontrolle der unsrigen dienen können.

Sörensen und Linderström-Lang[1] haben bei 18° Mischungen von Salzsäure und Kaliumchlorid oder Natrium-

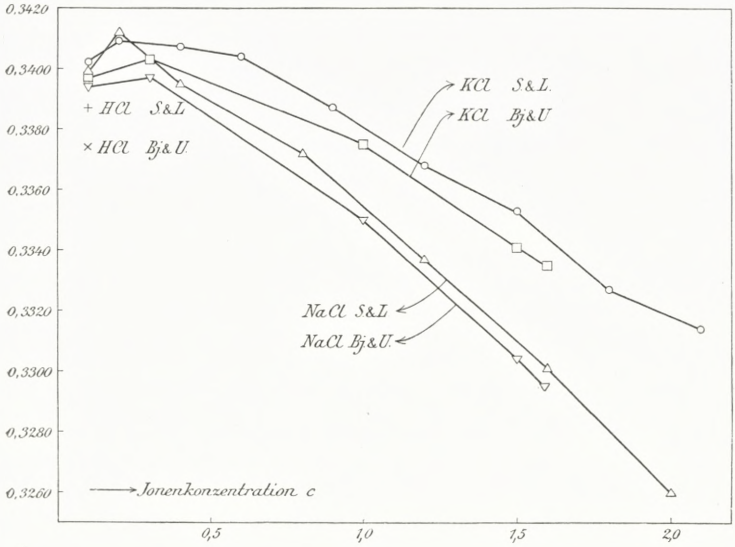


Fig. 3. Messungen von $E_{0,c}$ in HCl, KCl und NaCl bei 18° von S. P. L. Sörensen und Linderström-Lang und von Bjerrum und Unmack.

chlorid gemessen. Aus ihren Daten haben wir in genau derselben Weise wie aus den unsrigen $E_{0,c}$-Werte berechnet (Tabelle 27 und 28).

Die aus ihren Messungen berechneten $E_{0,c}$-Werte sind in Fig. 3 mit den unsrigen verglichen. Sowohl in NaCl wie in KCl zeigen die beiden Messungsreihen einen ganz ähnlichen Verlauf. Unsere Messungen liegen aber durchsnittlich

[1] S. P. L. Sörensen und K. Linderström-Lang, Compt. rend. Lab. Carlsberg, Kopenhagen **15**, Heft 6 (1924).

Tabelle 29.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | gesätt. KCl-Lösung | HCl + KCl | H_2Pt bei 25°.

Messungen von Bjerrum 1905.

Mol pro Liter HCl	Mol pro Liter KCl	E_{760} feuchter H_2	E_{760} trockner H_2	K_{Fl} (4,1 m. KCl)	E	E_{0, c, c_H} Bj. 1905	E_{0, c, c_H} Bj. & U. 1928
0,1		0,4012	0,4016	— 0,0044	0,3972	0,3381	0,3370
0,01	0,09	0,4588	0,4592	— 0,0006	0,4586	0,3404	0,3396
0,03		0,4305	0,4309	— 0,0020	0,4289	0,3389	
0,003	0,027	0,4881	0,4885	— 0,0004	0,4881	0,3390	0,3384[1]
0,0003	0,0297	0,5465	0,5469	— 0,0002	0,5467	0,3385	
0,01		0,4582	0,4586	— 0,0011	0,4575	0,3393	0,3374

[1] 0,001 m. HCl in 0,029 m. KCl.

Tabelle 30.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | gesätt. KCl-Lösung | HCl + KCl | H_2Pt bei 25°.

Messungen von Harned 1915 und 1926.

Mol pro 1000 g H_2O HCl	KCl	Mol pro Liter HCl	KCl	E_{760}	K_{Fl} (4,1 m. KCl)	E	E_{0, c, c_H}
0,1	3,473	0,0902	3,134	0,3835[1]	— 0,0006	0,3829	0,3212
0,1	1,441	0,0955	1,376	0,3952[1]	— 0,0016	0,3936	0,3333
0,1	1,141	0,0964	1,100	0,3968[1]	— 0,0013	0,3950	0,3350
0,1	0,848	0,0973	0,825	0,3983[1]	— 0,0022	0,3961	0,3363
0,1	0,560	0,0982	0,550	0,3992[1]	— 0,0026	0,3966	0,3370
0,1	0,2775	0,0991	0,275	0,3999[1]	— 0,0033	0,3966	0,3373
0,1	0,1380	0,0996	0,1375	0,4001[1]	— 0,0037	0,3964	0,3372
0,1	0	0,1	0	0,4004[1]	— 0,0044	0,3960	0,3369
0,01	3	0,00921	2,763	0,4465[2]	0,0003	0,4468	0,3265
0,01	2	0,00946	1,892	0,4520[2]	0,0002	0,4522	0,3326
0,01	1	0,00972	0,972	0,4575[2]	0,0000	0,4575	0,3386
0,01	0,5	0,00986	0,493	0,4606[2]	— 0,0001	0,4605	0,3419
0,01	0,2	0,00994	0,199	0,4612[2]	— 0,0004	0,4608	0,3424
0,01	0,1	0,00997	0,0997	0,4606[2]	— 0,0005	0,4601	0,3418
0,01	0,05	0,00999	0,0499	0,4599[2]	— 0,0008	0,4591	0,3409
0,01	0,02	0,0100	0,0200	0,4594[2]	— 0,0010	0,4584	0,3402
0,01	0	0,0100	0	0,4591[2]	— 0,0011	0,4580	0,3398

[1] Umgerechnet von 1 mol KCl- auf 0,1 mol KCl-Kalomelelektrode durch Addition von 0,0509, dem von Harned gefundenen Unterschied, wenn er H_2 | 0,1 mol HCl gegen beide Kalomelelektroden mass.

[2] Umgerechnet von der gesättigten KCl- auf die 0,1 molare KCl-Kalomelelektrode durch Addition von 0,0912.

Tabelle 31.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | gesätt. KCl-Lösung | HCl + NaCl | H_2Pt bei 25°.

Messungen von HARNED 1915 und 1926.

Mol pro 1000 g H_2O		Mol pro Liter		E_{760}	K_{Fl} (4,1 m. KCl)	E	$E_{0,\,c,\,c_H}$
HCl	NaCl	HCl	NaCl				
0,1	1,536	0,0969	1,488	0,3876[1]	0,0014	0,3890	0,3290
0,1	0,614	0,0987	0,606	0,3963[1]	— 0,0011	0,3952	0,3358
0,1	0,564	0,0988	0,562	0,3963[1]	— 0,0012	0,3951	0,3357
0,1	0,1867	0,0996	0,186	0,3993[1]	— 0,0030	0,3963	0,3371
0,1	0	0,100	0	0,4004[1]	— 0,0044	0,3960	0,3369
0,01	3	0,00948	2,845	0,4337[2]	0,0051	0,4388	0,3192
0,01	2	0,00965	1,930	0,4439[2]	0,0042	0,4481	0,3290
0,01	1	0,00982	0,982	0,4533[2]	0,0028	0,4561	0,3374
0,01	0,5	0,00991	0,495	0,4577[2]	0,0015	0,4592	0,3408
0,01	0,2	0,00996	0,199	0,4591[2]	0,0005	0,4596	0,3413
0,01	0,1	0,00998	0,0998	0,4596[2]	— 0,0001	0,4595	0,3412
0,01	0,05	0,00999	0,0499	0,4598[2]	— 0,0005	0,4593	0,3411
0,01	0,02	0,01000	0,0199	0,4593[2]	— 0,0008	0,4585	0,3403
0,01	0	0,01000	0	0,4591[2]	— 0,0011	0,4580	0,3398

[1] Vgl. Note 1 Tabelle 30.
[2] Vgl. Note 2 Tabelle 30.

etwa ein halbes Millivolt niedriger. Zwischen den Messungen in 0,1 molarer Salzsäure ist der Unterschied besonders gross (1,3 Millivolt).

Bei 25° liegen einige Messungen von BJERRUM[1] und von HARNED[2] vor. Aus diesen Messungen haben wir die $E_{0,\,c,\,c_H}$-Werte berechnet und in den Tabellen 29—31 zusammengestellt. Bei der Umrechnung wurde berücksichtigt, dass wir die Konzentrationen in Mol pro Liter Lösung angeben, während HARNED die Konzentrationen in den älteren Abhandlungen teilweise und in den neueren vollständig in Mol pro 1000 g. Lösungsmittel angibt. HARNEDS ältere Messungen sind gegen die 1 mol. KCl-Kalomelelektrode gemessen. Da er indessen die 0,1 molare Salzsäure auch

[1] N. BJERRUM, Zeitschr. physik. Chem. **53** (1905), 430.

[2] H. S. HARNED, Journ. Amer. Chem. Soc. **37** (1915), 2460; Journ. Phys. Chem. **30** (1926), 434.

gegen die 0,1 molare KCl-Kalomelelektrode gemessen hat, ist es dadurch möglich seine Messungen auf diese Elektrode umzurechnen. Der aus Harneds Messungen berechnete Unterschied zwischen der 0,1 und der 1 mol. KCl-Kalomelelektrode ist merkwürdig klein (0,0509 bei 25°; Lewis, Brighton und Sebastian geben 0,0529 an). Harneds neuere Messungen von 1926 sind gegen eine Kalomelelektrode mit gesättigter KCl-Lösung gemessen. Wir haben sie auf die 0,1 molare Elektrode durch Addition von 0,0912 umgerechnet.

Ausser den in den Tabellen 30 und 31 benutzten Messungen von 0,1 molaren salzsauren Lösungen, die aus dem Jahre 1915 stammen, hat Harned 1926 einige neuere Messungen mit dieser Säurestärke veröffentlicht. Wir haben von einer Umrechnung dieser Daten Abstand genommen, da leicht zu konstatieren ist, dass sich die neuen Messungen mit seinen älteren in guter Übereinstimmung befinden.

Aus den zwei letzten Kolumnen der Tabelle 29 sieht man, das unsere Messungen nicht unwesentlich von Bjerrums älteren Messungen abweichen (bis zu 2 Millivolt in 0,01 mol. HCl).

Um Harneds Messungen mit den unsrigen vergleichen zu können, haben wir in Fig. 4 die Messungen mit KCl und in Fig. 5 die Messungen mit NaCl eingezeichnet. Als Abscisse ist die totale Ionenkonzentration (c) und als Ordinate sind die Werte von E_{0,c,c_H} nach Harned, bzw. unsere Werte von $E_{0,c}$ (d. h. unsere Werte von E_{0,c,c_H} für c_H klein gegen über c) eingetragen. Ausserdem sind unsere Werte für E_{0,c,c_H} in reiner 0,01 und 0,1 molarer Salzsäure eingezeichnet. Harneds Messungen mit 0,1 molaren salzsauren Lösungen stimmen mit den unsrigen gut überein. Seine Messung mit der reinen Salzsäure stimmt auf 0,1 Millivolt

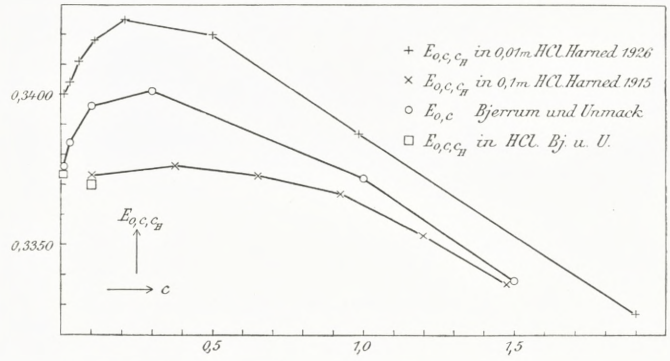


Fig. 4. Vergleich zwischen HARNEDS und unseren Messungen von H_2-Elektroden in HCl + KCl bei 25°. HARNEDS Messungen in Lösungen mit 0,1 m. HCl sind etwa 0,0003 Volt (1,3 mm.) zu hoch eingetragen.

mit der unsrigen überein, und seine Werte von E_{0,c,c_H} in salzhaltigen Lösungen nähern sich mit wachsendem Salz-

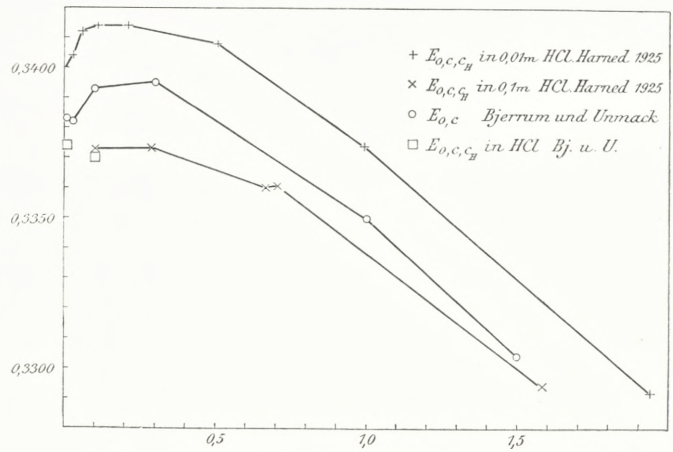


Fig. 5. Vergleich zwischen HARNEDS und unseren Messungen von H_2-Elektroden in HCl + NaCl bei 25°. HARNEDS Messungen in Lösungen mit 0,1 m. HCl sind etwa 0,0003 Volt (1,3 mm.) zu hoch eingetragen.

gehalt unserer $E_{0,c}$-Kurve, auf die sie ja auch fallen sollen, wenn die anwesende Salzsäure (c_H) klein gegenüber der vorhandenen Ionenmenge (c) wird.

Harneds Messungen mit 0,01 molaren salzsauren Lösungen stimmen dagegen nicht so gut mit den unsrigen überein. Seine $E_{0,\,c,\,c_H}$-Werte sollten für $c > 0{,}1$ praktisch auf unsere $E_{0,\,c}$-Kurve fallen, liegen aber durchschnittlich etwa 2 Millivolt höher, und sein $E_{0,\,c,\,c_H}$-Wert in reiner 0,01 mol. HCl liegt 2,4 Millivolt höher als der unsrige. Hätten wir bei der Umrechnung von Harneds Messungen den Unterschied zwischen der 0,1 mol. und der gesättigten Kalomelelektrode gleich 0,0892 statt 0,0912 gesetzt, so wäre die Übereinstimmung gut gewesen. Wir möchten hier daran erinnern, dass der Unterschied zwischen der 0,1 mol. und der 1 mol. Kalomelelektrode, der bei der Umrechnung von Harneds Messungen mit 0,1 molaren salzsauren Lösungen angewandt wurde, auch 2 Millivolt kleiner als der sonst als richtig angesehene ist (0,0509 statt 0,0529).

3. Berechnung von E_0.

1. Um aus den experimentell bestimmten $E_{0,\,c}$-Werten ihren Grenzwert E_0 für $c = 0$ mit einiger Sicherheit berechnen zu können, muss man das Grenzgesetz, nach welchem $E_{0,\,c}$ sich diesem Grenzwert nähert, kennen. Nach Gleichung (IV, 8) gilt

$$E_0 - E_{0,\,c} = \frac{RT}{F} \ln \frac{A_H}{c_H} = \frac{RT}{F} \ln f_H. \qquad \text{(IV, 12)}$$

Nach Debye und Hückel[1] gilt weiter für f_H, den Aktivitätskoeffizienten des einwertigen Wasserstoffions, folgendes Grenzgesetz:

$$\log_{10} f_H = -A\sqrt{\mu}, \qquad \text{(IV, 13)}$$

wo A eine Konstante:

[1] P. Debye und E. Hückel, Physik. Zeitschr. **24** (1923), 185.

$$A = \sqrt{\frac{2\pi\varepsilon^6 N^4}{1000\, R^3 D^3 T^3}} \cdot \log e \qquad \text{(IV, 14)}$$

und μ die Ionenstärke ist:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \qquad \text{(IV, 15)}$$

(ε = elektrische Elementarladung, N = Avogadrosche Zahl, R = Gaskonstante, D = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, T = abs. Temperatur, c_i molare Konzentration und z_i mit Vorzeichen gerechnete Valenz der Ionensorte i). Aus (IV, 12) und (IV, 13) erhält man:

$$E_{0,c} = E_0 + \alpha\sqrt{\mu} \qquad \text{(IV, 16)}$$

wo

$$\alpha = \frac{RT}{F \log e} A. \qquad \text{(IV, 17)}$$

Das Quadratwurzelgesetz (IV, 16) ist ein Grenzgesetz, das nur bei extremen Verdünnungen brauchbar ist. Fügt man aber hierzu ein lineares Glied $-\beta\mu$ mit einer von den anwesenden Ionen abhängigen Konstante β, so erhält man eine Formel, die bei etwas höheren Konzentrationen brauchbar ist:

$$E_{0,c} = E_0 + \alpha\sqrt{\mu} - \beta\mu. \qquad \text{(IV, 18)}$$

Wir haben davon Abstand genommen, die komplizierteren Formeln von Debye und Hückel zu verwenden, in welchen mit dem Ionenradius gerechnet wird. Diese Formeln haben sich zwar in den Händen anderer Forscher zur Wiedergabe experimenteller Daten geeignet erwiesen. Nach ihrer Ableitung können sie aber doch keine strenge Gültigkeit beanspruchen, und ausserdem halten wir unser Versuchsmaterial für nicht so genau, dass es sich lohnen würde auf dasselbe so beschwerliche Formeln anzuwenden.

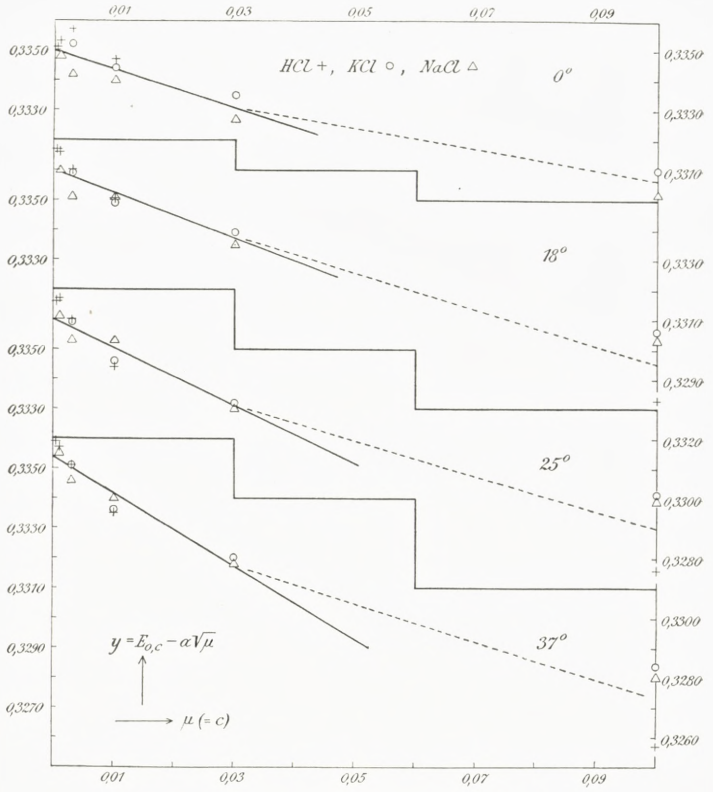


Fig. 6. Graphische Bestimmung von E_0.

Rechnet man für die Dielektrizitätskonstante des Wassers, D, mit den Drude'schen Werten[1], so erhält man für die Koeffizienten A und α folgende Zahlenwerte:

Tabelle 32.

t	0°	18°	25°	37°
D	88,2	81,3	78,8	74,7
A	0,486	0,499	0,504	0,515
α	0,0263	0,0288	0,0298	0,0316

Die Bestimmung von E_0 wurde graphisch durchgeführt, indem die Werte von $y = E_{0,c} - \alpha\sqrt{\mu}$ gegen μ als Abscisse

[1] P. Drude, Wied. Ann. **54** (1896), 50.

aufgetragen wurden (Fig. 6). Da in den untersuchten Lösungen die Ionen alle einwertig sind, können wir die Ionenstärke μ gleich der Ionennormalität setzen. Vergleicht man nun die Lage der y-Punkte, berechnet für HCl-Lösungen (Kreuze), für KCl-Lösungen (Kreise) und für NaCl-Lösungen (Dreiecke), so gewinnt man die Überzeugung, dass bei niedrigen Konzentrationen ($c \leqq 0{,}03$) die gegenseitige Lage dieser Punkte unregelmässig ist, und dass alle Punkte durch eine einzige Kurve reproduziert werden können. Nach Gleichung (IV, 18) sollte diese Kurve eine gerade Linie sein. Bis $c = 0{,}03$ ist es wirklich auch möglich mit genügender Genauigkeit die Lage der Punkte durch die gezogenen geraden Linien wiederzugeben. Die Schnittpunkte dieser Linien mit der Ordinatenachse geben die Werte von E_0 und ihre Richtungskoeffizienten die Werte von β für die verschiedenen Temperaturen.

In dieser Weise wurden folgende Werte für E_0 gefunden:

t	0°	18°	25°	37°
E_0	0,3351	0,3360	0,3360	0,3354

und folgende Formeln für $E_{0,c}$ mit Gültigkeit bis $\mu = 0{,}03$ in HCl, KCl und NaCl aufgestellt:

$$\left.\begin{array}{l} t = 0°: \; E_{0,c} = 0{,}3351 + 0{,}0263\sqrt{\mu} - 0{,}068\,\mu. \\ t = 18°: \; E_{0,c} = 0{,}3360 + 0{,}0288\sqrt{\mu} - 0{,}076\,\mu. \\ t = 25°: \; E_{0,c} = 0{,}3360 + 0{,}0298\sqrt{\mu} - 0{,}097\,\mu. \\ t = 37°: \; E_{0,c} = 0{,}3354 + 0{,}0316\sqrt{\mu} - 0{,}124\,\mu. \end{array}\right\} \quad \text{(IV, 19)}$$

Diesen Formeln für $E_{0,c}$ entsprechen folgende Formeln für pf_H ($= -\log f_H$):

$$\left.\begin{array}{l} t = 0°: \; pf_H = 0{,}486\sqrt{\mu} - 1{,}25\,\mu. \\ t = 18°: \; pf_H = 0{,}499\sqrt{\mu} - 1{,}32\,\mu. \\ t = 25°: \; pf_H = 0{,}504\sqrt{\mu} - 1{,}64\,\mu. \\ t = 37°: \; pf_H = 0{,}515\sqrt{\mu} - 2{,}02\,\mu. \end{array}\right\} \quad \text{(IV, 20)}$$

Für andere Elektrolyte als HCl, KCl und NaCl und namentlich für Elektrolyte mit mehrwertigen Ionen sind diese Formeln für $E_{0,c}$, und pf_H nur mit Vorsicht anzuwenden, und dies gilt besonders, wenn man die Formeln für höhere Ionenstärken als 0,03 anwendet. In Ermangelung besserer Daten sind wir doch später mehrmals genötigt, diese Formeln unter solchen weniger sicheren Umständen zu verwenden.

2. Die für E_0 gefundenen Zahlenwerte sind abhängig von der für Kaliumion in Kaliumchlorid angenommenen Überführungszahl. Doch spielt dabei die Überführungszahl in konzentrierten Lösungen ($\mu > 0{,}1$) nur eine kleine Rolle. Die zwei Flüssigkeitspotentiale:

3,5 mol. KCl | 0,1 mol. KCl

und

3,5 mol. KCl | verdünnte Lösung der Wasserstoffelektrode

werden nämlich durch eine Änderung der Überführungszahl in konzentrierten Lösungen in ähnlicher Weise geändert, und in den gemessenen Ketten heben diese Änderungen sich deshalb gegenseitig auf. Dagegen spielt die Grösse der Überführungszahl in verdünnten Lösungen eine beträchtliche Rolle. Wäre die Überführungszahl des Kaliumions in verdünnten KCl-Lösungen statt 0,497 gleich 0,487, so würden die $E_{0,c}$-Werte in 0,0003 mol. HCl und in 0,001 mol. KCl und NaCl um etwa 0,0023 Volt kleiner ausfallen. In 0,1 mol. KCl und NaCl hätte man dieselben Werte erhalten.

Bei Anwendung der E_0-Werte zur Berechnung von Dissoziationskonstanten aus elektrometrischen Messungen in Elektrolytgemischen spielt diese Unsicherheit keine Rolle,

wenn die Elektrolytgemische in denselben Konzentrationsgebieten gemessen und die Flüssigkeitspotentiale mit derselben Überführungszahl berechnet werden wie bei der Bestimmung von E_0. Es heben sich dann nämlich die durch Anwendung einer unrichtigen Überführungszahl entstandenen Fehler gegenseitig auf.

3. Betrachtet man die oben für pf_H entwickelten Formeln etwas näher, so fällt auf, dass die Koeffizienten der linearen Glieder ungewöhnlich gross sind. Nach vorliegenden potentiometrischen Messungen von Ketten ohne Überführung und nach vorliegenden Löslichkeitsmessungen würde man Werte von der Grössenordnung 0,5 erwartet haben, während oben Werte von 1,25 bis 2,02 berechnet wurden. Hätten wir für Kaliumion in Kaliumchlorid mit einer kleineren Überführungszahl gerechnet, so wären die Koeffizienten normaler ausgefallen. Wird t_K um 0,01 kleiner angenommen, so vermindern sich die Koeffizienten des linearen Gliedes um etwa 0,8. Man würde zu Koeffizienten in der Nähe von 0,5 gekommen sein, wenn man mit den folgenden Überführungszahlen gerechnet hätte:

t	0°	18°	25°	37°
t_K	0,487	0,487	0,484	0,478

In Fig. 6 fallen die y-Punkte für 0,1 molare Lösungen ausserhalb die gezogenen geraden Linien. Hätten wir mit den obigen Überführungszahlen gerechnet, so wäre eine bedeutende Annäherung dieser y-Punkte an die durch die übrigen Punkte bestimmten geraden Linien erreicht worden, und man hätte die Anwendung einer Formel von der Form (IV, 18) bis zu höheren Konzentrationen als 0,03 molar erreicht.

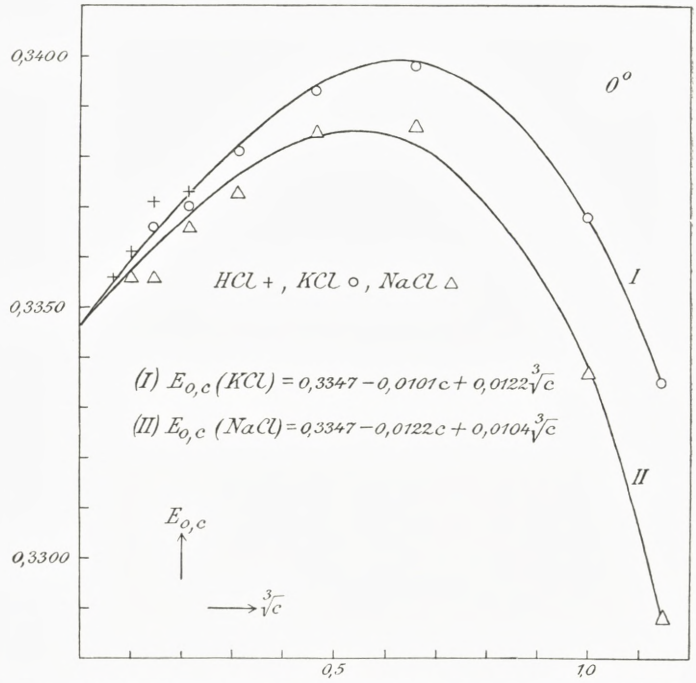


Fig. 7. Zeigt die Genauigkeit der Darstellung der experimentellen $E_{0,c}$-Werte als Funktion der Ionennormalität c durch Kubikwurzelformeln (bei 0°).

4. Praktische Interpolationsformeln für $E_{0,c}$ und pf_H, geltend bis c = 1,5 normal.

1. Die Formeln (IV, 19) für $E_{0,c}$ sind bei höheren Konzentrationen als 0,03 molar nicht mit Sicherheit anwendbar. Mit Kubikwurzelausdrücken der folgenden Form:

$$E_{0,c} = \varepsilon + \alpha \sqrt[3]{c} - \beta c \qquad \text{(IV, 21)}$$

ist es dagegen möglich alle unsere Messungen darzustellen. Aus unseren Messungen haben wir folgende Formeln dieser Art abgeleitet:

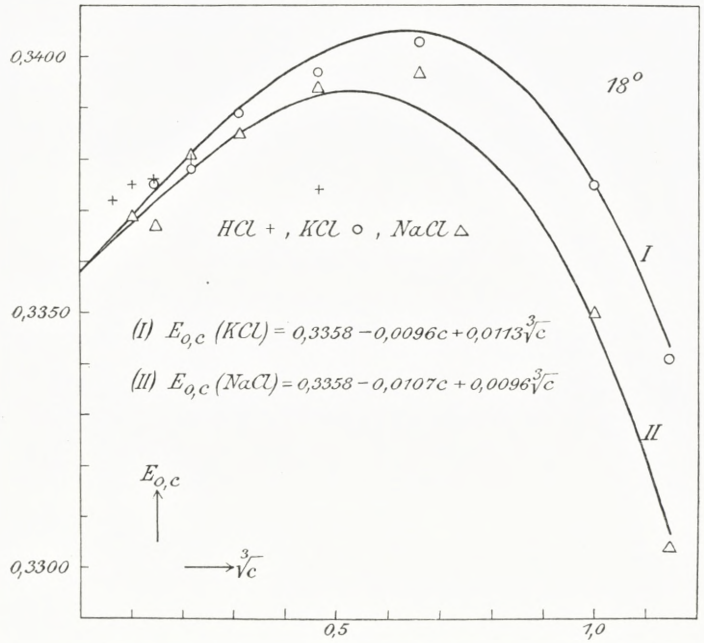


Fig. 8. Zeigt die Genauigkeit der Darstellung der experimentellen $E_{0,c_{exp}}$-Werte als Funktion der Ionennormalität c durch Kubikwurzelformeln (bei 18°).

$$
\left.\begin{array}{ll}
t = 0^\circ & \left\{\begin{array}{l} \text{KCl: } E_{0,c} = 0{,}3347 + 0{,}0122\sqrt[3]{c} - 0{,}0101\,c \\ \text{NaCl: } E_{0,c} = 0{,}3347 + 0{,}0104\sqrt[3]{c} - 0{,}0122\,c \end{array}\right. \\
t = 18^\circ & \left\{\begin{array}{l} \text{KCl: } E_{0,c} = 0{,}3358 + 0{,}0113\sqrt[3]{c} - 0{,}0096\,c \\ \text{NaCl: } E_{0,c} = 0{,}3358 + 0{,}0096\sqrt[3]{c} - 0{,}0107\,c \end{array}\right. \\
t = 25^\circ & \left\{\begin{array}{l} \text{KCl: } E_{0,c} = 0{,}3358 + 0{,}0105\sqrt[3]{c} - 0{,}0091\,c \\ \text{NaCl: } E_{0,c} = 0{,}3358 + 0{,}0095\sqrt[3]{c} - 0{,}0105\,c \end{array}\right. \\
t = 37^\circ & \left\{\begin{array}{l} \text{KCl: } E_{0,c} = 0{,}3351 + 0{,}0096\sqrt[3]{c} - 0{,}0086\,c \\ \text{NaCl: } E_{0,c} = 0{,}3351 + 0{,}0088\sqrt[3]{c} - 0{,}0097\,c \end{array}\right.
\end{array}\right\} \quad \text{(IV, 22)}
$$

(aufgestellt für $0{,}001 < c < 1{,}5$).

In den Fig. 7—10 repräsentieren die eingezeichneten Kurven diese Ausdrücke. Diese Kurven sind im Stande die eingezeichneten, experimentell bestimmten Werte von $E_{0,c}$

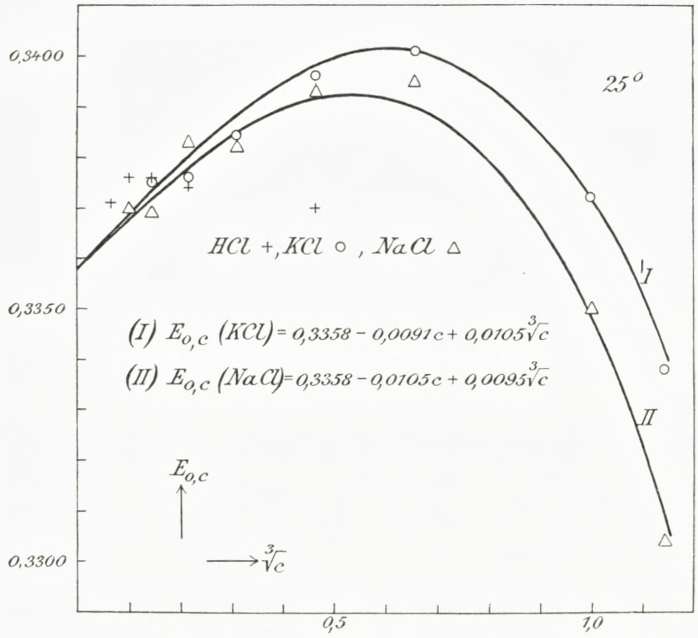


Fig. 9. Zeigt die Genauigkeit der Darstellung der experimentellen $E_{0,c}$-Werte als Funktion der Ionennormalität c durch Kubikwurzelformeln (bei 25°).

über das ganze untersuchte Konzentrationsgebiet von 0,001 bis 1,5 molar wiederzugeben. Die Kubikwurzelformeln geben aber das Verhalten in extrem verdünnten Lösungen nicht richtig wieder. Sie stehen ja nicht in Übereinstimmung mit dem Debye-Hückel'schen Grenzgesetz. Es ist deshalb notwendig diese Formeln bei Konzentrationen unter 0,003 molar nur mit Vorsicht zu verwenden, und sie sind nicht zur Bestimmung der E_0-Werte brauchbar.

2. Für den Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions f_H erhält man aus den Gleichungen (IV, 22) durch Subtraktion von E_0 und Multiplikation mit $\frac{F \log e}{RT}$ folgende Interpolationsformeln:

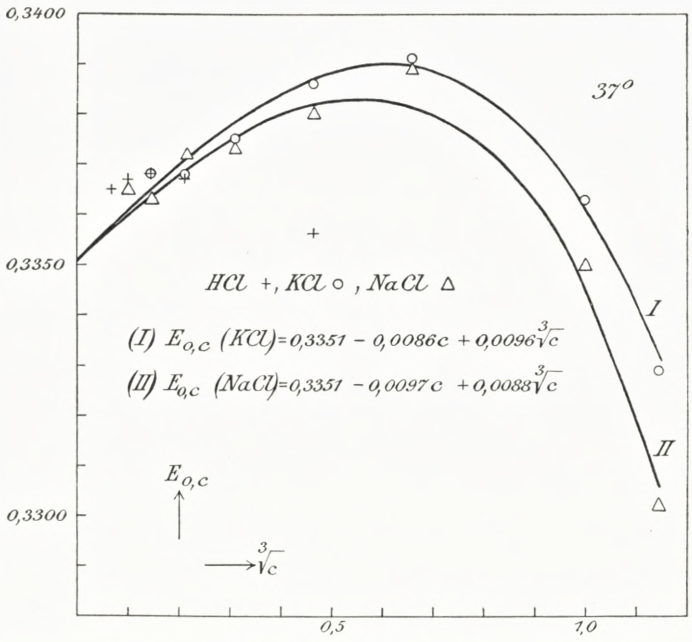


Fig. 10. Zeigt die Genauigkeit der Darstellung der experimentellen $E_{0,c}$-Werte als Funktion der Ionennormalität c durch Kubikwurzelformeln (bei 37°).

$$
\left.\begin{array}{lll}
t = 0° & pf_H = 0{,}225\sqrt[3]{c} - 0{,}187\,c - 0{,}007 & \text{in KCl} \\
 & pf_H = 0{,}192\sqrt[3]{c} - 0{,}207\,c - 0{,}007 & \text{in NaCl} \\
t = 18° & pf_H = 0{,}196\sqrt[3]{c} - 0{,}166\,c - 0{,}003 & \text{in KCl} \\
 & pf_H = 0{,}166\sqrt[3]{c} - 0{,}185\,c - 0{,}003 & \text{in NaCl} \\
t = 25° & pf_H = 0{,}178\sqrt[3]{c} - 0{,}154\,c - 0{,}003 & \text{in KCl} \\
 & pf_H = 0{,}161\sqrt[3]{c} - 0{,}178\,c - 0{,}003 & \text{in NaCl} \\
t = 37° & pf_H = 0{,}156\sqrt[3]{c} - 0{,}140\,c - 0{,}005 & \text{in KCl} \\
 & pf_H = 0{,}143\sqrt[3]{c} - 0{,}158\,c - 0{,}005 & \text{in NaCl}
\end{array}\right\} \quad \text{(IV, 23)}
$$

(aufgestellt für $0{,}001 < c < 1{,}5$).

Wir haben in den folgenden Abschnitten mehrmals die H^+-Konzentration unserer Lösungen aus gemessenen Wasserstoffelektrodenpotentialen zu berechnen. Diese Berechnung wird nach folgender Formel ausgeführt:

$$\log [H^+] = \frac{F \log e}{RT} (E_0 - E) + pf_H . \qquad (IV, 24)$$

Für pf_H haben wir dabei vorgezogen die Kubikwurzelformeln anzuwenden und zwar für Natriumsalze die NaCl-Formeln und für Kaliumsalze die KCl-Formeln. Enthälten die Lösungen mehrwertige Ionen, so benutzen wir als c-Werte immer die Ionennormalität der Lösung.

5. Vergleich mit älteren Bestimmungen von E_0.

1. In der Litteratur liegen viele Bestimmungen von E_0, das Potential der 0,1 molaren KCl-Kalomelelektrode gegen eine Normal-Wasserstoffelektrode, vor. Eine Zusammenstellung dieser Werte wird im Folgenden gegeben. Dabei sind auch Angaben, die für andere Kalomelelektroden gelten, mit einbezogen, indem sie auf die 0,1 molare Elektrode mit Hilfe der Angaben in Abschnitt II umgerechnet worden sind. Die unten angegebenen Werte gelten alle für trocknen Wasserstoff von 760 mm Hg-Druck.

N. T. M. Wilsmore 1900[1] ...	25° : 0,336					
N. Bjerrum 1905—08[2]	0° : 0,3367	25° : 0,3371	75° : 0,3315			
S. P. L. Sørensen 1909—12[3] ..	18°	20°	30°	40°	50°	60°
	0,3380	0,3378	0,3370	0,3359	0,3344	0,3321
Loomis und Acree 1911[4] ...	25° : 0,3394 (bzw. 0,3359).					
L. Michaelis 1914[5]	15°	18°	25°	37°		
	0,3384	0,3380	0,3374	0,3334		
A. A. Noyes u. J. H. Ellis 1917[6]	25° : 0,3353					
I. A. Beattie 1920[7]	25° : 0,3355					

(Messungen von Noyes u. Ellis).

[1] N. T. M. Wilsmore, Zeitschr. physik. Chem. **35** (1900), 301.

[2] N. Bjerrum, Ibid. **53** (1905), 432; **59** (1907), 342. Studier over basiske Kromiforbindelser, Diss. Kopenhagen 1908, S. 91.

[3] S. P. L. Sörensen, Compt. rend. Lab. Carlsberg, Kopenhagen **8** (1909), 25; Ergebnisse d. Physiol. **12** (1912), 418.

[4] N. E. Loomis und S. F. Acree, Amer. Chem. Journ. **46** (1911), 585.

[5] L. Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration Berlin 1914, S. 157.

[6] A. A. Noyes und J. H. Ellis, Journ. Amer. Chem. Soc. **39** (1917), 2541.

[7] I. A. Beattie, Ibid. **42** (1920), 1128.

Bei den bis jetzt referierten Bestimmungen von E_0 wurde als H^+-Aktivität die H^+-Konzentration angewandt, die man nach ARRHENIUS aus Leitfähigkeitsmessungen berechnet. Bei den nachfolgenden Bestimmungen wurde dagegen die H^+-Aktivität nach neueren Prinzipen berechnet. Die schon referierten Zahlen von NOYES und ELLIS (1917) und BEATTIE (1920) bilden in so fern einer Übergang zu der folgenden Gruppe, als bei ihrer Berechnung die H^+-Aktivität nur bei einer recht verdünnten Salzsäure (0,00378 m.) aus der Leitfähigkeit berechnet wurde.

LEWIS und RANDALL 1914[1]	25°: 0,3309			
LOOMIS 1915[2]	25°: 0,3361			
LEWIS, BRIGHTON u. SEBASTIAN 1917[3]	25°: 0,3357			
BJERRUM und GJALDBÄK 1919[4]	25°: 0,3348 (nach SÖRENSENS Messungen).			
	25°: 0,3346 (nach BJERRUMS Messungen).			
LEWIS und RANDALL 1923[5]	25°: 0,3351			
SÖRENSEN u. LINDERSTRÖM-LANG 1924[6]	18°: 0,3357			
I. M. KOLTHOFF u. W. BOSCH 1927[7]	18°: 0,3359			
Y. KATSU 1927[8]	0°	18°	25°	37°
	0,3371	0,3358	0,3351	0,3337
BJERRUM und UNMACK 1929	0,3351	0,3360	0,3360	0,3354

2. Da die Bestimmung von E_0 unsicher ist, so ist vorgeschlagen worden, für sie mit konventionell angenommenen Werte zu rechnen.

[1] G. N. LEWIS u. M. RANDALL, Journ. Amer. Chem. Soc. **36** (1914), 1975.

[2] N. E. LOOMIS, Journ. Physic. Chem. **19** (1915), 660.

[3] G. N. LEWIS, TH. B. BRIGHTON u. R. L. SEBASTIAN, Journ. Amer. Chem. Soc. **39** (1917), 2259.

[4] N. BJERRUM und I. K. GJALDBÄK, Kgl. Vet. og Landbohøjskoles Aarsskrift, Kopenhagen 1919, S. 73.

[5] G. N. LEWIS u. M. RANDALL, Thermodynamics, New-York 1923, S. 406.

[6] S. P. L. SÖRENSEN u. K. LINDERSTRÖM-LANG, Compt. rend. Lab. Carlsberg, Kopenhagen **15** Heft 6 (1924), 36.

[7] J. M. KOLTHOFF u. W. BOSCH, Rec. trav. chim. Pays-Bas. **24** (1927), 430.

[8] Y. KATSU, Journ. Biophysics **2** (1927), 95. Ref. nach Chem. Zentralblatt 1928, II, 735. Der Verfasser gibt die folgende Formel an:

$$E_0 = 0{,}337096 - 0{,}000054\,t - 0{,}000001\,t^2.$$

Von F. Auerbach[1] wurde 1912 die Anwendung von 0,337 zwischen 0° und 30° empfohlen.

W. M. Clark[2] schlägt 1922 folgenden Wertesatz zur konventionellen Annahme vor:

0°	18°	20°	25°	30°	37°	37,5°	40°
(0,3376)	0,3380	0,3379	0,3376	0,3372	(0,3365)	0,3364	0,3360

Die eingeklammerten Werte wurden von uns nach denselben Annahmen neuberechnet, die Clark bei seiner Berechnung angewandt hat. Diese Annahmen führen zur folgenden Formel:

$$E_0 = 0{,}3380 - 0{,}0000278\ (t-18) - 0{,}0000029\ (t-18)^2$$

Der Wert für 30° wird von Clark S. 285 richtig zu 0,3372, aber S. 287 unrichtig zu 0,3373 angegeben. Von Sörensen und Linderström-Lang wird der Wert 0,3373 zitiert.

Sörensen und Linderström-Lang (1924)[3] empfehlen die konventionelle Annahme dieser Werte.

Die mit diesen konventionellen Werten berechneten Wasserstoffionenexponenten werden am besten fortwährend mit p_H bezeichnet. Dagegen bezeichnet man nach einem Vorschlag von C. Faurholt[4] die Werte von $-\log A_H$, die mit dem im Augenblick wahrscheinlichsten Wert von E_0 berechnet sind, besser als pA_H. Dieser Unterscheidung zwischen p_H und pA_H haben Sörensen und Linderström-Lang sich angeschlossen.

[1] F. Auerbach, Zeitschr. f. Elektroch. **18** (1912), 13.

[2] W. Mansfield Clark, Determination of Hydrogen Ions, Baltimore 1923, S. 286, 196.

[3] S. P. L. Sörensen u. K. Linderström-Lang, Compt. rend. Lab. Carlsberg, Kopenhagen **15** Heft 6 (1924) 36.

[4] C. Faurholt, Studier over vandige Opløsninger af Kuldioxyd og Kulsyre. Diss. Kopenhagen 1924, S. 20. Gedruckt in Kgl. Vet. og Landbohøjskoles Aarsskrift 1924 mit kurzer deutscher Übersicht, französisch in Journ. de chimie physique **21** (1924), 413.

V. Messungen in Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd. Die Dissoziationskonstante des Wassers.

1. Einleitung.

1. In einer wässerigen Lösung stellt sich das folgende Gleichgewicht augenblicklich ein:

$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O,$$

und nach dem Massenwirkungsgesetz gilt deshalb:

$$\frac{A_H \cdot A_{OH}}{A_{H_2O}} = K_0. \qquad (V, 1)$$

Hier ist A_H die im Teil IV, 1 definierte (apparente) Wasserstoffionenaktivität, A_{OH} die entsprechend definierte Aktivität von Hydroxylionen, und A_{H_2O} die Aktivität des Wassers. Für das Wasser werden wir die Aktivitätsskala in der Weise festsetzen, dass die Aktivität des Wassers in reinem Wasser gleich eins wird, und können dann für die Aktivität des Wassers in einer Lösung das Verhältnis p/p_0 setzen, wobei p der Dampfdruck der Lösung und p_0 der Dampfdruck des reinen Wassers ist.

Die Konstante K_0 ist die (vollständige) Dissoziationskonstante des Wassers. Direkt können wir mittels (V, 1) diese Konstante nicht bestimmen. Wir können zwar A_H elektrometrisch bestimmen[1], A_{OH} ist aber unmittelbar nicht bestimmbar. Wir kennen indessen in Lösungen von Alkalihydroxyden c_{OH}, die Konzentration der Hydroxylionen, (vollständige Ionisation vorausgesetzt) und können somit

[1] Über die Bedeutung der dazu notwendigen Annahmen vgl. I, S. 7—11.

für diese Lösungen eine unvollständige Dissoziationskonstante K,

$$A_H \cdot c_H = K, \qquad (V, 2)$$

bestimmen.

Aus (V, 1) und (V, 2) folgt

$$K_0 = K \frac{f_{OH}}{A_{H_2O}} \qquad (V, 3)$$

($f_{OH} = A_{OH}/c_{OH}$ ist der Aktivitätskoeffizient der Hydroxylionen). A_{H_2O} und f_{OH} nähern sich definitionsmässig bei zunehmender Verdünnung eins, und K_0 ist somit der Grenzwert, an welchen K bei zunehmender Verdünnung sich nähert. Bestimmt man also K, die unvollständige Dissoziationskonstante des Wassers, bei verschiedenen Verdünnungen und berechnet durch Extrapolation ihren Wert bei unendlicher Verdünnung, so erhält man den Wert von K_0, der vollständigen Dissoziationskonstanten des Wassers.

2. Messungen von Wasserstoffelektroden in Mischungen von NaOH + NaCl, bzw. KOH + KCl gegen die 0,1 mol. KCl-Kalomelelektrode.

A. Ausführung der Messungen.

1. Die Messungen in den alkalischen Lösungen wurden in ähnlicher Weise ausgeführt wie die Messungen in den sauren Lösungen. Doch war es notwendig besondere Vorsichtsmassregeln gegen Verunreinigung durch Kohlendioxyd anzuwenden. Alle gebrauchten Flaschen und Elektrodengefässe wurden zuerst mit kohlendioxydfreier Luft gefüllt, und alle Umfüllungen der alkalischen Lösungen wurden mit Hilfe von Hebern und in kohlendioxydfreiem Luftstrom ausgeführt.

Um Verunreinigungen vom Glass zu vermeiden waren alle Flaschen, die zur Herstellung oder Aufbewahrung der alkalischen Lösungen angewandt wurden, paraffiniert. Die Elektrodengefässe selbst wurden nicht paraffiniert. Sie waren schwierig zu paraffinieren, und das Paraffin löste sich besonders bei 37° leicht von Glass ab. Bei einigen Vorversuchen wurden bei 18° und 25° selbst nach achtstündigem Stehen dieselben Resultate in paraffinierten und in nicht paraffinierten Gefässen erhalten. Dagegen wurde bei 37° nach 2—3 Stunden eine schwache Wirkung der freien Glasoberfläche konstatiert. Um sicher zu sein, dass bei unseren Hauptversuchen die alkalischen Lösungen von der Glasoberfläche nicht merkbar verunreinigt worden waren, wurden Messungen zuerst bei 18°, dann bei 0°, 25° und 37° angestellt und zuletzt das Elektrodengefäss noch einmal auf 18° zurückgeführt und gemessen.

Von Natriumchlorid und Kaliumchlorid wurden dieselben Präparate wie bei den Säuremessungen angewandt. Die Güte des Wassers war auch dieselbe wie dort.

Die zur Herstellung der Lösungen angewandte karbonatfreie Lösung von Natriumhydroxyd wurde zuerst nach Sörensen[1] gewonnen, indem die Schwerlöslichkeit von Natriumkarbonat in einer gesättigten Lösung von Natriumhydroxyd ausgenützt wurde. Es wurde gefunden, dass eine solche Lauge etwa ein halbes Äquivalent Karbonat pro 100 Äquivalente Lauge enthielt. Die Stammlösung von Kaliumhydroxyd und bei den letzten Versuchen mit Natriumhydroxyd auch die Stammlösung von Natriumhydroxyd wurden aus elektrolytisch hergestelltem Amalgam gewonnen. Die Amalgame wurden durch Elektrolyse von Karbonat-

[1] S. P. L. Sörensen, Compt. rend. Lab. Carlsberg, Kopenhagen 8 (1909), 36.

lösungen hergestellt, sorgfältig gewaschen und mit reinem Wasser zersetzt. Die in dieser Weise hergestellten Laugen enthielten weniger als 1 Äquivalent Karbonat pro 1000 Äquivalente Lauge.

B. Die Messungsresultate.

1. In den Tabellen 33—40 sind die Messungsresultate gesammelt. In den zwei ersten Kolumnen ist die Zusammensetzung der alkalischen Lösung angegeben. E_{760} ist die gemessene elektromotorische Kraft, umgerechnet auf 760 mm. Wasserstoffdruck, K_{Fl} die Korrektion für die zwei in der Kette vorhandenen Flüssigkeitspotentiale, E das für die Flüssigkeitspotentiale korrigierte Elektrodenpotential. In der 6. Kolumne ist der negative Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität angegeben:

$$-\log A_H = (E - E_0)\frac{F \log e}{RT}. \qquad (V, 4)$$

Für E_0 wurden die durch Quadratwurzelextrapolation berechneten Werte angewandt (siehe IV, S. 73). In der 7. Kolumne stehen die daraus berechneten Werte für die unvollständige Dissoziationskonstante des Wassers ($-\log K = -\log c_{OH} - \log A_H$). In der 8. Kolumne steht die totale Ionenkonzentration c und in der 9. Kolumne die für die verschiedenen Ionenkonzentrationen berechneten Mittelwerte der unvollständigen Dissoziationskonstante ($-\log K$). Bei ihrer Berechnung wurden überall nur die Messungsresultate, die mit Lösungen gewonnen wurden, die mehr Salz als freies Alkali enthielten, angewandt.

Tabelle 33.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | gesätt. KCl | NaOH + NaCl | H_2Pt bei 0°.

Mol pro Liter NaOH	NaCl	E_{760}	K_{Fl}	E	$-\log A_H$ ($E_0 = 0{,}3351$)	$-\log K$	c	$-\log K$ Mittelwert
0,01	1,49	1,0164	0,0044	1,0208	12,651	14,651	1,50	14,651
0,01	0,99	1,0185	0,0035	1,0220	12,673	14,673	1,00	14,673
0,01	0,29	1,0252	0,0017	1,0269	12,764	14,764	0,30	14,764
0,10	0,00	1,0808	0,0031	1,0839	12,815	14,815		
0,03	0,07	1,0543	0,0013	1,0556	12,293	14,816	0,10	14,818
0,01	0,09	1,0291	0,0008	1,0299	12,819	14,819		
0,030	0,000	1,0563	0,0012	1,0575	13,328	14,851		
0,015	0,015	1,0412	0,0008	1,0420	13,042	14,866		
0,009	0,021	1,0296	0,0004	1,0300	12,821	14,867	0,03	14,863
0,003	0,027	1,0037	— 0,0002	1,0035	12,332	14,855		
0,010	0,000	1,0326	0,0003	1,0329	12,875	14,875		
0,005	0,005	1,0172	0,0000	1,0172	12,585	14,886		
0,003	0,007	1,0021	— 0,0001	1,0020	12,304	(14,827)[1]	0,01	14,882
0,001	0,009	0,9790	— 0,0001	0,9789	11,878	14,878		
0,0030	0,0000	1,0061	— 0,0003	1,0058	12,375	14,898		
0,0009	0,0021	0,9776	— 0,0004	0,9772	11,847	14,893	0,003	14,896
0,0003	0,0027	0,9522	— 0,0005	0,9517	11,376	14,899		
0,0010	0,0000	0,9811	— 0,0006	0,9805	11,908	14,908		
0,0003	0,0007	0,9527	— 0,0007	0,9520	11,382	14,905	0,001	14,905
0,0001	0,0009	0,9235	— 0,0007	0,9228	10,843	(14,843)[1]		
0,0003	0,0000	0,9512	— 0,0008	0,9504	11,352	14,875		

[1] Diese abweichenden Werte sind bei der Mittelwertbildung von $-\log K$ nicht berücksichtigt worden.

Tabelle 34.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | NaOH + NaCl | H_2Pt bei 18°.

Mol pro Liter NaOH	NaCl	E_{760}	K_{Fl}	E	$-\log A_H$ ($E_0 = 0{,}3360$)	$-\log K$	c	$-\log K$ Mittelwert
0,01	1,49	1,0223	0,0044	1,0267	11,971	13,971	1,50	13,971
0,01	0,99	1,0243	0,0035	1,0278	11,990	13,993	1,00	13,993
0,01	0,29	1,0302	0,0017	1,0319	12,061	14,061	0,30	14,061

Tabelle 34 (Fortsetzung).

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | NaOH + NaCl | H_2Pt bei 18°.

Mol pro Liter NaOH	Mol pro Liter NaCl	E_{760}	K_{Fl}	E	$-\log A_H$ ($E_0 = 0{,}3360$)	$-\log K$	c	$-\log K$ Mittelwert
0,10	0,00	1,0900	0,0030	1,0930	13,120	14,120		
0,08	0,02	1,0849	0,0026	1,0875	13,024	14,021		
0,06	0,04	1,0783	0,0021	1,0804	12,901	14,123		
0,05	0,05	1,0738	0,0019	1,0757	12,820	14,121		
0,04	0,06	1,0682	0,0017	1,0699	12,719	14,117	0,10	14,113
0,03	0,07	1,0609	0,0014	1,0623	12,588	14,111		
0,02	0,08	1,0510	0,0011	1,0521	12,411	14,110		
0,01	0,09	1,0340	0,0009	1,0349	12,113	14,113		
0,03	0,00	1,0621	0,0011	1,0632	12,603	14,126		
0,015	0,015	1,0466	0,0008	1,0474	12,329	14,153		
0,009	0,021	1,0343	0,0004	1,0347	12,109	14,155	0,03	14,151
0,003	0,027	1,0069	−0,0002	1,0067	11,624	14,147		
0,01	0,00	1,0383	0,0003	1,0386	12,177	14,177		
0,008	0,002	1,0326	0,0002	1,0328	12,076	14,173		
0,007	0,003	1,0285	0,0001	1,0286	12,003	14,158		
0,006	0,004	1,0254	0,0001	1,0255	11,950	14,172		
0,005	0,005	1,0220	0,0000	1,0220	11,889	14,190		
0,004	0,006	1,0155	−0,0001	1,0154	11,775	14,173	0,01	14,157
0,003	0,007	1,0057	−0,0001	1,0056	11,605	14,128		
0,002	0,008	0,9970	−0,0002	0,9968	11,452	14,151		
0,001	0,009	0,9811	−0,0002	0,9809	11,177	14,177		
0,003	0,000	1,0098	−0,0003	1,0095	11,672	14,195		
0,0009	0,0021	0,9798	−0,0004	0,9794	11,151	14,197	0,003	14,200
0,0003	0,0027	0,9527	−0,0005	0,9522	11,679	14,202		
0,0010	0,0000	0,9834	−0,0006	0,9828	11,210	14,210		
0,0003	0,0007	0,9533	−0,0007	0,9526	10,686	14,209	0,001	14,194
0,0001	0,0009	0,9240	−0,0007	0,9233	10,179	14,179		
0,0003	0,0000	0,9525	−0,0010	0,9515	10,667	14,190		

Tabelle 35.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | NaOH + NaCl | H_2Pt bei 25°.

Mol pro Liter NaOH	Mol pro Liter NaCl	E_{760}	K_{Fl}	E	$-\log A_H$ ($E_0 = 0{,}3360$)	$-\log K$	c	$-\log K$ Mittelwert
0,01	1,49	1,0246	0,0045	1,0291	11,728	13,728	1,5	13,728
0,01	0,99	1,0267	0,0036	1,0303	11,748	13,748	1,0	13,748
0,01	0,29	1,0323	0,0017	1,0340	11,810	13,810	0,3	13,810

Tabelle 35 (Fortsetzung).

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | NaOH + NaCl | H_2Pt bei 25°.

Mol pro Liter NaOH	Mol pro Liter NaCl	E_{760}	K_{Fl}	E	$-\log A_H$ ($E_0 = 0{,}3360$)	$-\log K$	c	$-\log K$ Mittelwert
0,10	0,00	1,0938	0,0031	1,0969	12,875	13,875		
0,05	0,05	1,0764	0,0019	1,0783	12,560	13,861		
0,03	0,07	1,0640	0,0014	1,0654	12,342	13,865	0,10	13,865
0,01	0,09	1,0363	0,0009	1,0372	11,865	13,865		
0,030	0,000	1,0666	0,0011	1,0677	12,381	13,904		
0,015	0,015	1,0490	0,0008	1,0498	12,078	13,902		
0,009	0,021	1,0371	0,0004	1,0375	11,870	13,916	0,03	13,910
0,003	0,027	1,0088	— 0,0002	1,0086	11,381	13,904		
0,010	0,000	1,0408	0,0003	1,0411	11,931	13,931		
0,007	0,003	1,0299	0,0001	1,0300	11,743	13,898		
0,005	0,005	1,0230	0,0000	1,0230	11,624	13,925		
0,003	0,007	1,0081	— 0,0001	1,0080	11,371	13,894	0,01	13,918
0,001	0,009	0,9825	— 0,0002	0,9823	10,936	13,936		
0,0030	0,0000	1,0120	— 0,0003	1,0117	11,433	13,956		
0,0009	0,0021	0,9813	— 0,0004	0,9809	10,912	13,958	0,003	13,962
0,0003	0,0027	0,9536	— 0,0005	0,9531	10,442	13,965		
0,0010	0,0000	0,9847	— 0,0006	0,9841	10,966	13,966		
0,0003	0,0007	0,9542	— 0,0007	0,9535	10,448	13,971	0,001	13,959
0,0001	0,0009	0,9245	— 0,0007	0,9238	9,946	13,946		
0,0003	0,0000	0,9535	— 0,0010	0,9525	10,431	13,954		

Tabelle 36.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | NaOH + NaCl | H_2Pt bei 37°.

Mol pro Liter NaOH	Mol pro Liter NaCl	E_{760}	K_{Fl}	E	$-\log A_H$ ($E_0 = 0{,}3354$)	$-\log K$	c	$-\log K$ Mittelwert
0,01	1,49	1,0285	0,0047	1,0332	11,347	13,347	1,50	13,347
0,01	0,99	1,0305	0,0037	1,0342	11,363	13,363	1,00	13,363
0,01	0,29	1,0360	0,0018	1,0378	11,421	13,421	0,30	13,421
0,10	0,00	1,1000	0,0032	1,1032	12,485	13,485		
0,05	0,05	1,0824	0,0019	1,0843	12,197	13,478		
0,03	0,07	1,0692	0,0015	1,0707	11,956	13,479	0,10	13,481
0,01	0,09	1,0406	0,0010	1,0416	11,483	13,483		

Tabelle 36 (Fortsetzung).

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | NaOH + NaCl | H_2Pt bei 37°.

Mol pro Liter NaOH	Mol pro Liter NaCl	E_{760}	E_{Fl}	E	$-\log A_H$ ($E_0 = 0{,}3354$)	$-\log K$	c	$-\log K$ Mittelwert
0,03	0,00	1,0718	0,0012	1,0730	11,994	13,517		
0,015	0,015	1,0520	0,0009	1,0529	11,667	13,491		
0,009	0,021	1,0416	0,0004	1,0420	11,490	13,536	0,03	13,516
0,003	0,027	1,0120	— 0,0002	1,0118	10,999	13,521		
0,01	0,00	1,0447	0,0003	1,0450	11,538	13,538		
0,007	0,003	1,0317	0,0001	1,0318	11,324	13,479		
0,005	0,005	1,0269	0,0000	1,0269	11,244	13,545		
0,003	0,007	1,0112	— 0,0001	1,0111	11,987	13,510	0,01	13,536
0,001	0,009	0,9846	— 0,0002	0,9844	10,553	13,553		
0,0030	0,0000	1,0148	— 0,0003	0,0145	11,043	13,566		
0,0009	0,0021	0,9835	— 0,0004	0,9831	10,532	13,578	0,003	13,585
0,0003	0,0027	0,9551	— 0,0005	0,9546	10,069	13,592		
0,0010	0,0000	0,9867	— 0,0006	0,9861	10,581	13,581		
0,0003	0,0007	0,9558	— 0,0007	0,9551	10,077	13,600	0,001	13,588
0,0001	0,0009	0,9250	— 0,0007	0,9243	9,576	13,576		
0,0003	0,0000	0,9548	— 0,0011	0,9537	10,054	13,577		

Tabelle 37.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | KOH + KCl | H_2Pt bei 0°.

Mol pro Liter KOH	Mol pro Liter KCl	E_{760}	K_{Fl}	E	$-\log A_H$ ($E_0 = 0{,}3351$)	$-\log K$	c	$-\log K$ Mittelwert
0,01	1,49	1,0286	0,0006	1,0292	12,806	14,806	1,50	14,806
0,01	0,99	1,0279	0,0005	1,0284	12,791	14,791	1,00	14,791
0,010	0,290	1,0290	0,0003	1,0293	12,808	14,808	0,30	14,803
0,001	0,299	0,9744	0,0002	0,9746	11,799	14,799		
0,01	0,09	1,0305	0,0003	1,0308	12,836	14,836	0,10	14,838
0,001	0,099	0,9768	0,0000	0,9768	11,839	14,839		
0,010	0,020	1,0323	0,0002	1,0325	12,867	14,867	0,03	14,870
0,001	0,029	0,9787	— 0,0001	0,9786	11,873	14,873		
0,010	0,000	1,0333	0,0001	1,0334	12,884	14,884		
0,001	0,009	0,9807	— 0,0003	0,9804	11,906	14,906	0,01	14,906
0,001	0,002	0,9808	— 0,0005	0,9803	11,904	14,904	0,003	14,904
0,001	0,000	0,9810	— 0,0006	0,9804	11,906	14,906		

Tabelle 38.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | KOH + KCl | H_2Pt bei 18°.

Mol pro Liter KOH	Mol pro Liter KCl	E_{760}	K_{Fl}	E	$-\log A_H$ ($E_0 = 0{,}3360$)	$-\log K$	c	$-\log K$ Mittelwert
0,01	1,49	1,0338	0,0006	1,0344	12,104	14,104	1,5	14,104
0,01	0,99	1,0328	0,0005	1,0333	12,085	14,085	1,0	14,085
0,010	0,290	1,0336	0,0004	1,0340	12,097	14,097	0,3	14,091
0,001	0,299	0,9754	0,0002	0,9756	11,085	14,085		
0,100	0,000	1,0914	0,0025	1,0939	13,135	14,135		
0,010	0,090	1,0352	0,0003	1,0355	12,123	14,123	0,1	14,125
0,001	0,099	0,9780	0,0000	0,9780	11,127	14,127		
0,010	0,020	1,0374	0,0002	1,0376	12,157	14,159	0,03	14,161
0,001	0,029	0,9802	−0,0001	0,9801	11,163	14,163		
0,010	0,000	1,0385	0,0001	1,0386	12,177	14,177		
0,001	0,009	0,9824	−0,0003	0,9821	11,198	14,198	0,01	14,198
0,001	0,002	0,9827	−0,0005	0,9822	11,199	14,199	0,003	14,199
0,001	0,000	0,9831	−0,0006	0,9825	11,205	14,205		

Tabelle 39.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | KOH + KCl | H_2Pt bei 25°.

Mol pro Liter KOH	Mol pro Liter KCl	E_{760}	K_{Fl}	E	$-\log A_H$ ($E_0 = 0{,}3360$)	$-\log K$	c	$-\log K$ Mittelwert
0,01	1,49	1,0361	0,0006	1,0367	11,856	13,856	1,50	13,856
0,01	0,99	1,0350	0,0005	1,0355	11,835	13,835	1,00	13,835
0,010	0,290	1,0358	0,0004	1,0362	11,848	13,848	0,30	13,835
0,001	0,299	0,9754	0,0002	0,9756	10,822	13,822		
0,100	0,000	1,0955	0,0026	1,0981	12,895	13,895		
0,010	0,090	1,0375	0,0003	1,0378	11,875	13,875	0,10	13,878
0,001	0,099	0,9790	0,0000	0,9790	10,880	13,880		
0,010	0,020	1,0398	0,0002	1,0400	11,912	13,912	0,03	13,906
0,001	0,029	0,9803	−0,0001	0,9802	10,900	13,900		
0,010	0,000	1,0433	0,0001	1,0434	11,970	13,970		
0,001	0,009	0,9836	−0,0003	0,9833	10,953	13,953	0,01	13,953
0,001	0,002	0,9838	−0,0005	0,9833	10,953	13,953	0,003	13,953
0,001	0,000	0,9839	−0,0006	0,9833	10,953	13,953		

Tabelle 40.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | KOH + KCl | H_2Pt bei 37°.

Mol pro Liter KOH	KCl	E_{760}	K_{Fl}	E	$-\log A_H$ ($E_0 = 0{,}3354$)	$-\log K$	c	$-\log K$ Mittelwert
0,01	1,49	1,0399	0,0006	1,0405	11,465	13,465	1,50	13,465
0,01	0,99	1,0391	0,0005	1,0396	11,451	13,451	1,00	13,451
0,010	0,290	1,0394	0,0004	1,0398	11,454	13,454	0,30	13,446
0,001	0,299	0,9771	0,0002	0,9773	10,438	13,438		
0,100	0,000	1,1008	0,0027	1,1035	12,490	13,490		
0,010	0,090	1,0413	0,0003	1,0416	11,483	13,483	0,10	13,481
0,001	0,099	0,9799	0,0000	0,9799	10,480	13,480		
0,010	0,020	1,0437	0,0002	1,0439	11,521	13,521	0,03	13,521
0,001	0,029	0,9825	−0,0001	0,9824	10,521	13,521		
0,010	0,000	1,0448	0,0001	1,0449	11,537	13,537		
0,001	0,009	0,9851	−0,0003	0,9848	10,560	13,560	0,01	13,560
0,001	0,002	0,9850	−0,0005	0,9845	10,555	13,555	0,003	13,555
0,001	0,000	0,9855	−0,0006	0,9849	10,561	13,561		

Tabelle 41.

Die unvollständige Dissoziationskonstante des Wassers ($-\log K = pK$) in Lösungen von NaOH, NaCl, KOH, KCl. Bei der Berechnung sind die durch Quadratwurzelextrapolation gewonnenen E_0-Werte angewandt worden.

Ionenkonz.	0,0003	0,001	0,003	0,01	0,03	0,1	0,3	1,0	1,5
a) bei 0°:									
in NaOH	14,875	14,908	14,898	14,875	14,851	14,815			
in NaCl		14,905	14,896	14,882	14,863	14,818	14,764	14,673	14,651
in KOH		14,906		14,884					
in KCl			14,904	14,906	14,870	14,838	14,803	14,791	14,806
b) bei 18°:									
in NaOH	14,190	14,210	14,195	14,177	14,126	14,120			
in NaCl		14,194	14,200	14,157	14,151	14,113	14,061	13,993	13,971
in KOH		14,205		14,177		14,135			
in KCl			14,199	14,198	14,161	14,125	14,091	14,085	14,104
c) bei 25°:									
in NaOH	13,954	13,966	13,956	13,931	13,904	13,875			
in NaCl		13,959	13,962	13,918	13,910	13,865	13,810	13,748	13,728
in KOH		13,953		13,970		13,895			
in KCl			13,953	13,953	13,906	13,878	13,835	13,835	13,856

Tabelle 41 (Fortsetzung).

Ionenkonz.	0,0003	0,001	0,003	0,01	0,03	0,1	0,3	1,0	1,5
d) bei 37°:									
in NaOH	13,577	13,581	13,566	13,538	13,517	13,485			
in NaCl		13,588	13,585	13,536	13,516	13,481	13,421	13,363	13,347
in KOH		13,561		13,537		13,490			
in KCl			13,555	13,560	13,521	13,481	13,446	13,451	13,465

2. In Tabelle 41 sind die Werte für die unvollständige Dissoziationskonstante des Wassers in NaOH, in NaCl, in KOH und in KCl zusammengestellt. Die Werte, die für reine Lösungen von NaOH und KOH gelten, sind den Kolumnen 7 der Tabellen 33—40 entnommen.

C. Vergleich mit älteren Messungen.

1. Unter den älteren Messungen von Wasserstoffelektroden in alkalischen Lösungen sind namentlich einige Messungen von Sörensen[1] und von Harned[2] mit den unsrigen vergleichbar.

Sörensen hat eine Reihe Mischungen von Natriumhydroxyd und Natriumchlorid, die alle 0,1 molar in Bezug auf Natrium waren, bei 18° gemessen. In Tabelle 42 sind seine Messungen mit den unsrigen zusammengestellt. Abgesehen von einer Messung in 0,05 m NaOH + 0,05 m NaCl ist die Übereinstimmung gut (mittlere Abweichung 0,0003 Volt).

2. Harneds Messungen sind nicht direkt mit den unsrigen vergleichbar. Erstens benutzt Harned gesättige KCl-Lösung, wo wir 3,5 mol. KCl-Lösung einschalten, und zweitens untersucht er nicht dieselben Mischungen wie wir. Von

[1] S. P. L. Sörensen, Compt. rend. Lab. Carlsberg, Kopenhagen **8**, 31 (1909).

[2] H. S. Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. **37** (1915), 2460; Journ. Phys. Chem. **30** (1926), 434.

Tabelle 42.

Sörensens Messungen aus dem Jahre 1909.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | NaOH + NaCl | H_2Pt bei 18°.

Mol pro Liter NaOH	Mol pro Liter NaCl	E_{760}[1] (Sörensen)	E_{760} (Bj. u. U.)	Differenz Bj. u. U.—S.
0,10	0,00	1,0894	1,0900	0,0006
0,06	0,04	1,0781	1,0783	0,0002
0,05	0,05	1,0713	1,0738	0,0025
0,04	0,06	1,0685	1,0682	— 0,0003
0,02	0,08	1,0508	1,0510	0,0002
0,01	0,09	1,0338	1,0340	0,0002

[1] Die Zahlen sind Mittelwerte aus den vielen von Sörensen angegebenen Messungsresultaten. Da Sörensens Zahlen für feuchten Wasserstoff von 760 mm. gelten, sind seine Zahlen auf trocknen Wasserstoff von 760 mm. durch Addition von 0,003 umgerechnet.

Tabelle 43.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | konz. KCl | NaOH + NaCl | H_2Pt bei 25°.

Mol pro 1000 g. H_2O		Mol pro Liter		E_{760} Harned	E_{760} für 0,01 Mol NaOH pro Liter		Differenz Bj. u. U.—
NaOH	NaCl	NaOH	NaCl		Harned	Bj. u. U.	Harned
0,01	1,724	0,00970	1,672	1,0225	1,0233	1,0240	0,0007
0,01	1,288	0,00977	1,259	1,0240	1,0246	1,0254	0,0008
0,01	0,853	0,00985	0,840	1,0264	1,0268	1,0277	0,0009
0,01	0,572	0,00990	0,566	1,0280	1,0283	1,0297	0,0014
0,01	0,362	0,00993	0,360	1,0301	1,0303	1,0314	0,0011
0,01	0,302	0,00994	0,300	1,0303	1,0304	1,0321	0,0017
0,01	0,1462	0,00997	0,1458	1,0321	1,0322	1,0348	0,0026
0,01	0,0621	0,00999	0,0620	1,0343	1,0343	1,0373	0,0030
0,01	0	0,01000	0	1,0397	1,0397	1,0408	0,0011

Tabelle 44.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | konz. KCl | KOH + KCl | H_2Pt bei 25°.

Mol pro 1000 g. H_2O		Mol pro Liter		E_{760} Harned	E_{760} für 0,01 Mol KOH pro Liter		Differenz Bj. u. U.—
KOH	KCl	KOH	KCl		Harned	Bj. u. U.	Harned
0,01	1,830	0,00951	1,740	1,0332	1,0345	1,0371	0,0026
0,01	1,051	0,00971	1,021	1,0322	1,0329	1,0350	0,0021
0,01	0,4889	0,00986	0,4822	1,0322	1,0326	1,0350	0,0024
0,01	0,1928	0,00994	0,1917	1,0336	1,0337	1,0364	0,0027
0,01	0,1026	0,00997	0,1023	1,0355	1,0356	1,0374	0,0018
0,01	0,0496	0,00998	0,0495	1,0367	1,0368	1,0384	0,0016
0,01	0	0,01000	0	1,0403	1,0403	1,0433	0,0030

HARNEDS Messungen mit 0,1 molarem NaOH und KOH werden wir nur die ohne Salzzuzatz zur Vergleich heranziehen. Für die Kette

Hg | HgCl, gesätt. KCl-Lösung | 0,1 mol. KOH | H_2, Pt bei 25°

findet HARNED 1926 $E_{760} = 1{,}0040$.

Umgerechnet auf die 0,1 mol. KCl-Kalomelelektrode erhält man hieraus für die Kette

Hg | 0,1 mol. KCl | gesätt. KCl | 0,1 mol. KOH | H_2, Pt bei 25°

$1{,}0040 + 0{,}0912 = 1{,}0952$. In guter Übereinstimmung damit finden wir für die Kette

Hg | 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | 0,1 mol. KOH | H_2, Pt bei 25°

1,0955. Entsprechend berechnet sich aus HARNEDS Messungen von 0,1 mol. NaOH $1{,}0031 + 0{,}0912 = 1{,}0943$, während wir 1,0938 finden.

In den Tabellen 43 und 44 sind HARNEDS Messungen in 0,01 molaren alkalischen Lösungen mit den unsrigen zusammengestellt. In der ersten und der zweiten Kolumne ist die Zusammensetzung der Lösungen in Mol pro 1000 g. Wasser nach HARNED angegeben. Diese Angaben haben wir in Kolumne 3 und 4 auf Mol pro Liter Lösung umgerechnet, indem die Molarvolumina von KCl und NaCl in den Lösungen gleich 28 und 18 angenommen wurden. Die E_{760}-Werte in Kolumne 5 wurden von HARNEDS gesättiger auf die von uns angewandte 0,1 molare KCl-Kalomelelektrode durch Addition von 0,0912 umgerechnet. In der 6. Kolumne sind HARNEDS Werte von E_{760}, die für Lösungen mit etwas weniger als 0,01 Mol Hydroxyd pro Liter Lösung gelten, auf Lösungen mit genau 0,01 Mol Hydroxyd pro Liter nach NERNSTS Formel umgerechnet. Endlich stehen in der 7. Kolumne die entsprechenden

aus unseren Messungen durch graphische Interpolation berechneten Werte von E_{760}. Die in der 8. Kolumne berechneten Differenzen zwischen unseren und Harneds Resultaten sind zum Teil recht beträchtlich (bis 3 Millivolt). Sie können nicht dadurch erklärt werden, dass Harned gesättigte (4,1 molare) KCl-Lösung einschaltet, während wir 3,5 molare KCl-Lösung als Zwischenlösung einschalten. Dieser Unterschied wird nämlich in den meisten Lösungen nur ganz geringfügige Unterschiede herbeiführen können.

3. Die Dissoziationskonstante des Wassers.

1. Nach Gleichung (V, 3) hat man den folgenden Zusammenhang zwischen der vollständigen Dissoziationskonstante, K_0, des Wassers und der unvollständigen Dissoziationskonstante K:

$$pK = pK_0 - pf_{OH} + pA_{H_2O}. \qquad (V, 4\,a)$$

Für pf_{OH} rechnen wir mit der folgenden Formel (vgl. Teil IV, S. 71):

$$pf_{OH} = A\sqrt{\mu} - B_1\mu. \qquad (V, 5)$$

Hier bei ist A die Debye-Hückel'sche Konstante, deren Zahlenwerte für verschiedene Temperaturen in Tabelle 32, S. 72 angegeben sind, und B ist eine aus unseren Messungen bestimmbare Konstante. pA_{H_2O} können wir in nicht zu konzentrierten Lösungen proportional der Gesamtkonzentration c von Alkali + Salz setzen, und diese Gesamtkonzentration ist in den untersuchten Lösungen gleich der Ionenstärke μ. Wir können deshalb setzen:

$$pA_{H_2O} = B_2\mu \qquad (V, 6)$$

und erhalten somit, indem wir für $B_1 + B_2$ B schreiben:

$$pK = pK_0 - A\sqrt{\mu} + B\mu \qquad (V, 7)$$

Wir kennen A und die Werte von pK für verschiedene Werte von μ und können deshalb pK_0 und B graphisch bestimmen. Die Werte von $pK + A\sqrt{\mu}$ werden als Ordinate gegen μ als Abscisse eingezeichnet und eine gerade Linie

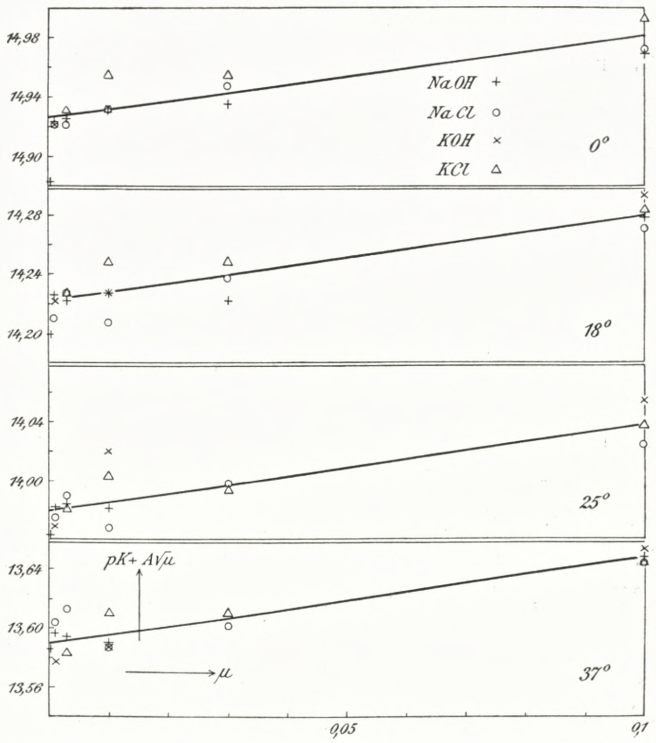


Fig. 11. Werte von $pK + A\sqrt{\mu}$ in ihrer Abhängigkeit von der Ionenstärke μ (K = unvollständige Dissoziationskonstante des Wassers).

durch die eingezeichneten Punkte gezogen. Der Schnittpunkt dieser Linie mit der Ordinatenachse gibt uns den Wert von pK_0 und ihr Richtungskoeffizient den Wert von B (vgl. Fig. 11). In dieser Weise wurden folgende Werte für die vollständige Dissoziationskonstante des Wassers erhalten:

t	0°	18°	25°	37°
pK_0	14,926	14,222	13,980	13,590

Auf der Grundlage dieser Werte haben wir folgende Formel abgeleitet

$$pK_0 = 14{,}926 - 0{,}0420\,t + 0{,}00016\,t^2 \qquad (V, 7a)$$

2. Für die unvollständige Dissoziationskonstante, K, des Wassers wurden folgende Formeln erhalten, geltend von $\mu = 0$ bis $\mu = 0{,}1$ in Lösungen von NaOH, KOH, NaCl oder KCl:

$$\left.\begin{array}{l} t = 0° \quad pK = 14{,}926 - 0{,}486\sqrt{\mu} + 0{,}56\,\mu \\ t = 18° \quad pK = 14{,}222 - 0{,}499\sqrt{\mu} + 0{,}58\,\mu \\ t = 25° \quad pK = 13{,}980 - 0{,}504\sqrt{\mu} + 0{,}58\,\mu \\ t = 37° \quad pK = 13{,}590 - 0{,}515\sqrt{\mu} + 0{,}58\,\mu \end{array}\right\} \qquad (V, 8)$$

Man kann bei der Anwendung dieser Formeln damit rechnen, pK-Werte mit zwei richtigen Decimalen zu erhalten (0,5 Millivolt entspricht 0,008 in pK).

3. Um die Konzentrationsdissoziationskonstante des Wassers, K_c ($= c_H \cdot c_{OH}$), zu erhalten, hat man die unvollständige Konstante K durch den Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions f_H zu dividieren. Mit Hilfe der Formeln (IV, 20) für pf_H und der obigen Gleichungen (V, 8) für pK erhält man folgende Formeln für die Konzentrationsdissoziationskonstante des Wassers, die von $\mu = 0$ bis $\mu = 0{,}03$ gelten:

$$\left.\begin{array}{l} t = 0° \quad pK_c = 14{,}926 - 0{,}972\sqrt{\mu} + 1{,}81\,\mu \\ t = 18° \quad pK_c = 14{,}222 - 0{,}998\sqrt{\mu} + 1{,}90\,\mu \\ t = 25° \quad pK_c = 13{,}980 - 1{,}008\sqrt{\mu} + 2{,}22\,\mu \\ t = 37° \quad pK_c = 13{,}590 - 1{,}030\sqrt{\mu} + 2{,}60\,\mu \end{array}\right\} \qquad (V, 9)$$

4. Interpolationsformeln für die unvollständige Dissoziationskonstante und für die Konzentrationsdissoziationskonstante des Wassers bis zu hohen Konzentrationen geltend.

1. Während die Formeln mit einem Quadratwurzelglied nach DEBYE und HÜCKEL selbst mit einem zugefügten linearen Glied nur für Lösungen mit bis zu etwa 0,1 molar anwendbar sind, so ist es möglich alle unsere Messungen bis zu den höchsten angewandten Konzentrationen (1,5 molar) mit befriedigender Genauigkeit mittels einer Interpolationsformel, die ein Kubikwurzelglied und ein lineares Glied enthält, auszudrücken.

Aus unseren Messungen haben wir folgende Kubikwurzelformeln für die unvollständige Dissoziationskonstante des Wassers (K) abgeleitet (c ist die Ionennormalität):

$$\left.\begin{array}{lll}
t = 0^\circ & \text{NaCl:} & pK = 14{,}937 - 0{,}263\sqrt[3]{c} + 0{,}008\,c \\
 & \text{KCl:} & pK = 14{,}937 - 0{,}230\sqrt[3]{c} + 0{,}085\,c \\
t = 18^\circ & \text{NaCl:} & pK = 14{,}239 - 0{,}295\sqrt[3]{c} + 0{,}047\,c \\
 & \text{KCl:} & pK = 14{,}239 - 0{,}270\sqrt[3]{c} + 0{,}116\,c \\
t = 25^\circ & \text{NaCl:} & pK = 13{,}999 - 0{,}290\sqrt[3]{c} + 0{,}040\,c \\
 & \text{KCl:} & pK = 13{,}999 - 0{,}275\sqrt[3]{c} + 0{,}112\,c \\
t = 37^\circ & \text{NaCl:} & pK = 13{,}615 - 0{,}320\sqrt[3]{c} + 0{,}067\,c \\
 & \text{KCl:} & pK = 13{,}615 - 0{,}310\sqrt[3]{c} + 0{,}140\,c
\end{array}\right\} \quad (V, 10)$$

Diese Ausdrücke für pK sind infolge ihrer Ableitung in NaCl- und KCl-Lösungen in dem Konzentrationsintervall von etwa 0,001 bis 1,5 molar anwendbar.

Aus Tabelle 45 kann man die Genauigkeit beurteilen, mit welcher diese Formeln die gemessenen Werte reproduzieren (Mittelfehler 0,009, 0,5 Millivolt entsprechend). Da Messungen in 0,001 mol. KCl-Lösung nicht ausgeführt worden sind, so haben wir an ihrer Stelle in der Tabelle 45

Tabelle 45.

Werte von pK (K = die unvollständige Dissoziationskonstante des Wassers). Die berechneten Werte sind nach den Formeln (V, 10) berechnet.

Ionenkonz.		0,001	0,003	0,01	0,03	0,1	0,3	1,0	1,5
a) Bei 0°:									
In NaCl	gef.	14,905	14,896	14,882	14,863	14,818	14,764	14,673	14,652
	ber.	14,911	14,899	14,880	14,855	14,816	14,763	14,682	14,648
In KCl	gef.	(14,906)	14,904	14,906	14,870	14,838	14,803	14,791	14,806
	ber.	14,914	14,904	14,888	14,868	14,839	14,808	14,792	14,801
b) Bei 18°:									
In NaCl	gef.	14,194	14,200	14,157	14,151	14,113	14,061	13,993	13,971
	ber.	14,209	14,197	14,176	14,149	14,107	14,056	13,991	13,972
In KCl	gef.	(14,205)	14,199	14,198	14,161	14,125	14,091	14,085	14,104
	ber.	14,212	14,200	14,182	14,158	14,126	14,093	14,085	14,104
c) Bei 25°:									
In NaCl	gef.	13,959	13,962	13,918	13,910	13,865	13,810	13,748	13,728
	ber.	13,970	13,957	13,937	13,910	13,868	13,817	13,749	13,727
In KCl	gef.	(13,953)	13,953	13,953	13,906	13,878	13,835	13,835	13,856
	ber.	13,972	13,959	13,941	13,917	13,883	13,849	13,836	13,853
d) Bei 37°:									
In NaCl	gef.	13,588	13,585	13,536	13,516	13,481	13,425	13,363	13,347
	ber.	13,583	13,569	13,547	13,518	13,473	13,423	13,362	13,349
In KCl	gef.	(13,561)	13,555	13,560	13,521	13,481	13,446	13,451	13,465
	ber.	13,584	13,571	13,550	13,523	13,485	13,449	13,445	13,471

die Messungsresultate in 0,001 mol. KOH-Lösung eingefügt (eingeklammert). Bei so kleiner Konzentration ist ein merkbarer Unterschied zwischen Chlorid und Hydroxyd nicht zu erwarten.

2. Um Ausdrücke für die p-Werte der Konzentrationsdissoziationskonstante zu erhalten, hat man von den p-Werten der unvollständigen Konstante (Formeln (V, 10)) die Ausdrücke (IV, 23) für pf_H (Seite 79) zu subtrahieren und erhält dadurch:

$$\left.\begin{array}{lll} t = 0° & \text{NaCl:} & pK_c = 14{,}944 - 0{,}455\sqrt[3]{c} + 0{,}215\,c \\ & \text{KCl:} & pK_c = 14{,}944 - 0{,}455\sqrt[3]{c} + 0{,}272\,c \\ t = 18° & \text{NaCl:} & pK_c = 14{,}242 - 0{,}461\sqrt[3]{c} + 0{,}232\,c \\ & \text{KCl:} & pK_c = 14{,}242 - 0{,}466\sqrt[3]{c} + 0{,}282\,c \\ t = 25° & \text{NaCl:} & pK_c = 14{,}002 - 0{,}451\sqrt[3]{c} + 0{,}218\,c \\ & \text{KCl:} & pK_c = 14{,}002 - 0{,}453\sqrt[3]{c} + 0{,}266\,c \\ t = 37° & \text{NaCl:} & pK_c = 13{,}620 - 0{,}463\sqrt[3]{c} + 0{,}225\,c \\ & \text{KCl:} & pK_c = 13{,}620 - 0{,}466\sqrt[3]{c} + 0{,}280\,c \end{array}\right\} \quad (V, 11)$$

Diese Ausdrücke sind nach ihrer Ableitung für NaCl- und KCl-Lösungen in dem ganzen Konzentrationsintervall von 0,001 bis 1,5 molar gültig.

5. Der Aktivitätskoeffizient des Hydroxylions.

1. Aus der Änderung der unvollständigen Dissoziationskonstante des Wassers mit der Konzentration kann man den Aktivitätskoeffizienten des Hydroxylions berechnen. Wir haben nämlich folgenden Zusammenhang:

$$pf_{OH} - pA_{H_2O} = pK_0 - pK. \qquad (V, 12)$$

Wir werden für pA_{H_2O}, das nur ein kleines Korrektionsglied ist, mit der Näherungsformel für ideale verdünnte Lösungen rechnen:

$$pA_{H_2O} = \frac{2\mu}{55{,}5} \log e = 0{,}016\,\mu \qquad (V, 13)$$

(die Ionenmolarität kann hier gleich der doppelten Ionenstärke (2μ) gesetzt werden).

Rechnen wir weiter für pK mit den Quadratwurzelformeln (V, 9), so erhalten wir folgende Ausdrücke für den Aktivitätskoeffizienten des Hydroxylions:

$$\left.\begin{array}{ll} t = 0° & pf_{OH} = 0{,}486\sqrt{\mu} - 0{,}54\,\mu \\ t = 18° & pf_{OH} = 0{,}499\sqrt{\mu} - 0{,}56\,\mu \\ t = 25° & pf_{OH} = 0{,}504\sqrt{\mu} - 0{,}56\,\mu \\ t = 37° & pf_{OH} = 0{,}515\sqrt{\mu} - 0{,}56\,\mu \end{array}\right\} \quad (V, 14)$$

(Aufgestellt für Lösungen von NaOH, KOH, NaCl, KCl mit $0 < \mu < 0{,}1$). Rechnen wir für pK mit den Kubikwurzelformeln (V, 10), so erhalten wir die in Tabelle 45 a zusammengestellen Ausdrücke.

Tabelle 45 a.

Ausdrücke für pf_{OH} gültig in dem Konzentrationsintervall $0{,}001 < c < 1{,}5$.

t	in NaCl	in KCl
0°	$0{,}263\sqrt[3]{c} + 0{,}008\,c - 0{,}011$	$0{,}230\sqrt[3]{c} - 0{,}069\,c - 0{,}011$
18°	$0{,}295\sqrt[3]{c} - 0{,}031\,c - 0{,}017$	$0{,}270\sqrt[3]{c} - 0{,}100\,c - 0{,}017$
25°	$0{,}290\sqrt[3]{c} - 0{,}024\,c - 0{,}019$	$0{,}275\sqrt[3]{c} - 0{,}096\,c - 0{,}019$
37°	$0{,}320\sqrt[3]{c} - 0{,}051\,c - 0{,}025$	$0{,}310\sqrt[3]{c} - 0{,}124\,c - 0{,}025$

2. Wir haben in den folgenden Abschnitten mehrmals OH^--Konzentrationen in Lösungen aus gemessenen Wasserstoffelektrodenpotentialen (E) zu berechnen. Da

$$K = c_{OH} \cdot A_H, \qquad (V, 15)$$

so können wir diese Berechnung nach folgender Formel ausführen:

$$pc_{OH} = pK - \frac{F \log e}{RT}(E - E_0). \qquad (V, 16)$$

Für pK benutzen wir in diesen Rechnungen die Kubikwurzelausdrücke (V, 10) und zwar für alle Natriumsalze die für NaCl gültigen Ausdrücke. Auch wenn die Lösung mehrwertige Ionen enthalten, rechnen wir mit der Ionennormalität (c).

5. Die Neutralisationswärme.

1. Aus der Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstante des Wassers kann man die Neutralisationswärme von vollständig dissoziierten Säuren und Basen nach folgender Formel berechnen:

$$Q_c = -\frac{RT^2}{\log e}\frac{dpK_c}{dT} = -4{,}57\,T^2\frac{dpK_c}{dT}. \qquad (V, 17)$$

Hier ist K_c die Konzentrationsdissoziationskonstante in einer bestimmten Salzlösung (c) und Q_c die Neutralisationswärme in derselben Salzlösung (Säure und Base gelöst in grossen Mengen der Salzlösung).

Aus der Änderung von pK_c' zwischen 0° und 18° und zwischen 18° und 37° nach den Formeln (V, 9) erhält man folgende Ausdrücke für Q_c (in Kilogrammkalorien):

$$\left.\begin{aligned} t = (\,0+18)/2 = 9° &: Q_c = 14{,}22 + 0{,}53\sqrt{\mu} - 1{,}82\,\mu \\ t = (18+37)/2 = 27{,}5° &: Q_c = 13{,}73 + 0{,}70\sqrt{\mu} - 15{,}21\,\mu \end{aligned}\right\} \qquad (V, 18)$$

Die Gleichungen dürfen wie die Gleichungen (V, 9), aus denen sie abgeleitet sind, nur für verdünnte Lösungen (bis $\mu = 0{,}03$) angewandt werden. Für höhere Konzentrationen (bis c = 1,5) erhält man aus den Formeln (V, 11):

$$\left.\begin{aligned} t = 9° \;;\; &\left\{\begin{aligned} \text{NaCl}&: Q_c = 14{,}18 + 0{,}12\sqrt[3]{c} - 0{,}34\,c \\ \text{KCl}&\;\;: Q_c = 14{,}18 + 0{,}22\sqrt[3]{c} - 0{,}20\,c \end{aligned}\right. \\ t = 27{,}5°: &\left\{\begin{aligned} \text{NaCl}&: Q_c = 13{,}52 + 0{,}04\sqrt[3]{c} + 0{,}15\,c \\ \text{KCl}&\;\;: Q_c = 13{,}52 \qquad\quad + 0{,}04\,c \end{aligned}\right. \end{aligned}\right\} \qquad (V, 19)$$

Wir können diese berechneten Neutralisationswärmen durch einige kalorimetrische Messungen kontrollieren, indem wir Q_c mit der Neutralisationswärme von c normalen Lösungen von Säure und Base vergleichen. Dies ist natürlich nur annäherungsweise erlaubt; die Annäherung ist aber wahrscheinlich gut, da die Erhöhung der Konzentration des gebildeten Salzes von c/2 auf c normale Lösung nur mit einer kleinen Wärmetönung verbunden ist (beispielsweise von 0,1385 n auf 0,277 n 0,018 kcal für KCl und 0,020 kcal für NaCl nach Richards und Rowe[1]).

[1] Vgl. N. Bjerrum, Zeitschr. physik. Chem. **119** (1926), 159.

A. Wörmann[1] hat die Neutralisationswärme von HCl mit NaOH und mit KOH bei 0°, 6°, 18° und 32° gemessen und dabei Säure- und Baselösungen mit Normalitäten von $^1/_{20}$ bis 1 angewandt. Seine Resultate sind in Tabelle 46 zusammengestellt.

Tabelle 46.

Neutralisationswärmen nach Wörmann in Kilogrammkalorien.

Normalität der Säure und Base	$^1/_{10}$	$^1/_4$	$^3/_8$	$^1/_2$	1
		NaOH + HCl			
0°	14,604	14,580			14,984
6°		14,331	14,359	14,352	
18°	13,631	13,693		13,714	
32°	12,980	12,922		12,974	
		KOH + HCl			
0°	14,709	14,707		14,805	
6°		14,448	14,463	14,473	
18°	13,887	13,957		13,937	
32°	13,160	13,171		13,155	

Wörmanns Messungen zeigen, dass sich die Neutralisationswärme mit der Konzentration nur wenig ändert. Dieses Resultat steht in guter Übereinstimmung mit unseren Berechnungen. Die Koeffizienten in der Ausdrücken (V, 19) sind ja auch nur klein. Weder Wörmanns Messungen noch unsere Berechnungen sind so genau, dass man etwas Sicheres über die Änderung mit der Konzentration in verdünnter Lösung aussagen kann.

Aus Wörmanns Messungen haben wir Mittelwerte für das Konzentrationsintervall $^1/_{10}$—$^1/_2$ normal gebildet und daraus Werte für 9° und 27,5° interpoliert. Diese Werte sind in Tabelle 47 mit den aus unseren Formeln

[1] A. Wörmann, Ann. d Physik. (4) **18** (1905), 775. In Wörmanns Tabelle 43, Seite 791 sind die Konzentrationen bei den Temperaturen 6°, 18° und 32° fehlerhaft halbiert angegeben. Dieser Fehler ist in Landolt-Börnsteins Tabellenwerk 5. Aufl. 1923 übergegangen.

(V, 19) für $^1/_4$ normale Lösungen berechneten Neutralisationswärmen zusammengestellt. Die Übereinstimmung ist so gut, wie man nach der Genauigkeit der Messungen erwarten durfte.

Tabelle 47.

Die Neutralisationswärme in etwa $^1/_4$ normalen Lösungen.

		Nach Wörmann Mittelwerte für $^1/_{10}$—$^1/_2$ n Lösungen	Nach Bj. u. U. Werte in $^1/_4$ n Lösung
9°	NaOH + HCl	14,20 kcal	14,17 kcal
	KOH + HCl	14,33 —	14,27 —
27,5°	NaOH + HCl	13,19 —	13,58 —
	KOH + HCl	13,41 —	13,53 —

7. Übersicht über die älteren Bestimmungen der Dissoziationskonstante des Wassers.

A. Berechnung aus Messungen von Säure-Alkali-Ketten.

1. Die Dissoziationskonstante des Wassers wurde zum ersten Mal von W. Ostwald 1893 aus der elektromotorischen Kraft der Säure-Alkali-Kette berechnet. Diese Methode ist später von vielen anderen Forschern angewandt worden[1].

In Tabelle 48 haben wir eine Auswahl der Resultate dieser Untersuchungen zusammengestellt.

[1] W. Ostwald, Zeitschr. physik. Chem. **11** (1893), 521. S. Arrhenius, ibid. **11** (1893), 826. W. Nernst, ibid. **14** (1894), 155. R. Löwenherz, ibid. **20** (1896), 283. R. Lorenz und A. Böhi, ibid. **66** (1909), 733. S. P. L. Sörensen, Compt. rend. Lab. Carlsberg **8** (1909), 32, Biochem. Zeitschr. **21** (1909), 131. G. Poma und B. Tanzi, Zeitschr. physik. Chem. **79** (1912), 55. L. Michaëlis und P. Rona, Biochem. Zeitschr. **49** (1913), 238. L. Michaëlis, Die Wasserstoffionenkonzentration, Springer, Berlin 1914, S. 8. I. M. Mc. Bain und H. E. Martin, Journ. Chem. Soc. **105** (1914), 961. G. N. Lewis und M. Randall, Journ. Amer. Chem. Soc. **36** (1914), 1978. W. Palmaer und K. Melander, Zeitschr. Elektroch. **21** (1915), 418. Fr. C. Frary und A. H. Nietz, Journ. Amer. Chem. Soc. **37** (1915), 2263. G. N. Lewis, T. B. Brighton und R. L. Sebastian, ibid. **39** (1917), 2260. J. N. Brönsted, ibid. **42** (1920), 784. G. N. Lewis und M. Randall, Thermodynamics, New York 1923, S. 486.

Tabelle 48.

Werte von pK_0 (K_0 = die vollständige Dissoziationskonstante des Wassers). Berechnet aus Messungen von Säure-Alkali-Ketten.

Temp.	Statt Ionenaktivitäten sind Ionenkonz. aus Leitfähigkeitsmessungen berechnet angewandt.				Ionenaktivitäten thermodynamisch berechnet.	
	Lorenz u. Böhi	S. P. L. Sörensen	Poma u. Tanzi	Michaëlis	Lewis u. Randall	Bjerrum u. Unmack
0°	14,87				14,945	14,926
18°	14,15	14,14		14,13	14,239	14,222
25°	13,92		13,91	13,89	13,998	13,980
30°	13,76			13,72		
37°				13,50		13,590
40°	13,41			13,42		
50°	13,06					

R. Lorenz und A. Böhi (1909) massen die Kette

$$H_2 \mid 0{,}1 \text{ mol. } HCl \mid 0{,}1 \text{ mol. } KCl \mid 0{,}1 \text{ mol. } KOH \mid H_2,$$

berechneten die Flüssigkeitspotentiale nach Planck's Formel und benutzten statt Ionenaktivitäten die H^+-Konzentration in der Säure und die OH^--Konzentration in der Base, aus Leitfähigkeitsmessungen nach Arrhenius berechnet. S. P. L. Sörensen (1909) mass die folgenden Ketten:

$$H_2 \mid 0{,}1 \text{ molare Mischungen von NaOH und NaCl} \mid 1{,}75$$

$$\text{bzw. } 3{,}5 \text{ mol. } KCl \mid 0{,}1 \text{ mol. } KCl, HgCl \mid H_2$$

$$H_2 \mid 0{,}1 \text{ molare Mischungen von HCl und NaCl} \mid 1{,}75$$

$$\text{bzw. } 3{,}5 \text{ mol. } KCl \mid 0{,}1 \text{ mol. } KCl, HgCl \mid H_2.$$

Er bestimmte die Flüssigkeitspotentiale nach Bjerrum und verfuhr sonst wie Lorenz und Böhi. Poma und Tanzi (1912) massen die folgenden Ketten:

H_2 | 0,05 mol. HCl | 1,75 bzw. 3,5 mol. KCl | 0,05 mol. KOH | H_2

\- | — — | — - — — | — NaOH | -

\- | — HBr | — - — — | — KOH | -

\- | 0,1 mol. HCl | — - — — | 0,1 mol. NaOH | -

Sie berechneten ihre Resultate wie SÖRENSEN. MICHAELIS (1914) macht keine näheren Angaben über die von ihm gemessenen Ketten. Sie scheinen den von SÖRENSEN gemessenen Ketten ähnlich gewesen zu sein. Die Berechnung wurde nach SÖRENSEN durchgeführt. G. N. LEWIS und M. RANDALL (1925) gingen aus von LEWIS's Messungen der Kette

$$H_2 \mid 0{,}1 \text{ mol. KOH} \mid 0{,}1 \text{ mol. HCl, HgCl} \mid \text{Hg}$$

und LEWIS, BRIGHTON und SEBASTIAN's Messung der Kette

$$H_2 \mid 0{,}01 \text{ mol. KOH} \mid 0{,}01 \text{ mol. KCl, HgCl} \mid \text{Hg},$$

kombiniert mit ELLIS und LINHART's Messungen der Kette

$$H_2 \mid 0{,}01 \text{ mol. HCl, HgCl} \mid \text{Hg}.$$

Sie benutzten thermodynamisch berechnete Aktivitätskoeffizienten für die Ionen, berechnet in der Annahme, dass der Aktivitätskoeffizient eines Ions durch die Ionenstärke vollständig bestimmt ist. Nachdem sie in dieser Weise den Wert der Dissoziationskonstante bei 25° bestimmt hatten, berechneten sie ihre Werte bei 0° und 18° thermodynamisch mit Hilfe von WÖRMANN's Neutralisationswärme. Aus ihren Angaben folgt für die Dissoziationskonstante:

$$pK_0 = \frac{6384{,}7}{t + 273{,}1} + 26{,}676 \log (t + 273{,}1) - 73{,}424. \quad (V, 20)$$

Tabelle 48 zeigt, dass unsere Werte für pK_0 recht beträchtlich (etwa 0,06) von den älteren mittels Leitfähigkeitsdissoziationsgraden berechneten Werten abweichen. Dagegen stimmen sie bedeutend besser (auf etwa 0,018) mit den von LEWIS und RANDALL berechneten Werten überein. Wir sehen in der guten thermodynamischen Übereinstimmung unserer unabhängig von einander bei 4 verschiedenen Temperaturen bestimmten pK_0-Werte ein Argument für die Genauigkeit

unserer Zahlen. Mehr als zwei richtige Dezimalen darf man aber in unseren Zahlen kaum erwarten. Höher schätzen auch Lewis und Randall ihre Zahl nicht ein. Die vorhandene Übereinsstimmung ist in sofern als genügend zu betrachten.

2. Poma und Tanzi haben ausser den Messungen, die in Tabelle 48 ausgewertet sind, auch einige Messungen mit Salzzusätzen zu ihren Säure- und Baselösungen gemacht. Aus diesen Messungen haben wir die Konzentrationsdissoziationskonstante (K_c) des Wassers berechnet und mit den nach unseren Formeln (V, 11) berechneten Werten verglichen.

Tabelle 49.

Werte von pK_c (K_c = die Konzentrationsdissoziationskonstante des Wassers). Berechnet aus Messungen von Säure-Alkali-Ketten. 25°.

x	0,05 n HCl + x n KCl 0,05 n KOH + x n KCl		0,05 n HCl + x n NaCl 0,05 n NaOH + x n NaCl		0,05 n HBr + x n KBr 0,05 n KOH + x n KBr		x	0,1 n HCl + x n N 0,1 n NaOH + x n N	
	P. u. T.	Bj. u. U.	P. u. T.	Bj. u. U.	P. u. T.	. ' .		P. u. T.	Bj. u.
0	13,835	13,848	13,851	13,847	13,864		0	13,746	13,81
1,71	13,907	13,924	13,888	13,843			1	13,787	13,77
2,55	14,098	14,071	13,998	13,955	14,155		2	13,954	13,88
							3	14,083	14,02
							4	14,281	14,17

Bei der Anwendung der Formeln (V, 11) ist vorausgesetzt, dass die vorhandene Säure-, bzw. Basenmenge nur klein im Verhältnis zur vorhandenen Salzmenge ist. Diese Annahme ist bei den Ketten ohne Salzzusatz (x = 0) gar nicht erfüllt. Auch die für grosse Salzzusätze (x = 2, 2,55, 3 und 4) aus den Formeln (V, 11) berechneten pK_c-Werte sind etwas unsicher, da sie auf einer bedeutenden Extrapolation beruhen. Selbst wenn man diese Umstände in Betracht zieht, ist die Übereinstimmung zwischen Poma und Tanzi's und unseren Messungen doch nicht ganz befriedigend.

3. HARNED hat zusammen mit seinen Schülern viele Ketten mit Wasserstoffelektroden in sauren und basischen Salzlösungen gemessen[1].

Sein Verfahren erlaubt ihm nicht die Dissoziationskonstante des Wassers selbst zu berechnen; dagegen berechnet er aus seinen Messungen eine Grösse

$$K_{\gamma(s)} = \frac{\gamma_H \gamma_{OH}}{a_{H_2O}} \qquad (V, 21)$$

(γ = Aktivitätskoeffizient, a = Aktivität), die nichts anderes ist als die Änderung der Konzentrationsdissoziationskonstanten mit der Zusammensetzung der Lösung

$$K_{\gamma(s)} = K_o/K_c. \qquad (V, 22)$$

In Tabelle 50 haben wir HARNEDS Resultate für Lösungen von KCl und NaCl mit den unsrigen zusammengestellt. Der Vergleich ist ein wenig beschwerlich, weil HARNED mit Gewichts-, wir dagegen mit Volumenkonzentrationen rechnen. Wir bezeichnen mit m die Konzentration in Mol pro 1000 g. Wasser und mit c die Konzentration in Mol pro Liter Lösung bei 18°. K_m ist die Konzentrationskonstante, berechnet mit m-Konzentrationen, und K_c dieselbe Konstante, berechnet mit c-Konzentrationen. Auch die vollständige Dissoziationskonstante nimmt, wenn man mit m-Konzentrationen rechnet, einen etwas anderen Wert ($K_{m,0}$) an, als wenn man mit c-Konzentrationen rechnet (K_0). Da 1000 g. Wasser bei 18° 1002 cm^3 einnehmen, hat man folgende Beziehung zwischen den beiden Konstanten:

[1] H. S. HARNED, Journ. Amer. Chem. Soc. **47** (1925), 930 (KCl und NaCl); H. S. HARNED und F. E. SWINDELLS, ibid. **48** (1926), 126 (LiCl); G. ÅKERLÖF ibid. **48** (1926), 1160 (K_2SO_4 und Na_2SO_4); H. S. HARNED und G. M. JAMES, Journ. Physical Chem. **30** (1926), 1060 (KBr und NaBr).

$$\frac{K_{m,0}}{K_0} = 1{,}002^2. \qquad (V, 23)$$

In der ersten Kolumne der Tabelle 50 ist die m-Konzentration angegeben. Dann folgt der Wert von $pK_{m,0} - pK_m$ berechnet aus Harneds $K_{\gamma(s)}$-Werten für KCl- bzw. NaCl-Lösungen, die 0,01 Mol Säure oder Base pro 1000 g. Wasser und ausserdem so viel Salz enthielten, dass die totale Ionenkonzentration m war. In der dritten Kolumne steht der entsprechende Wert für Lösungen mit 0,1 Mol Säure oder Base pro 1000 g. Wasser. Mehrere dieser Werte wurden von uns durch graphische Interpolation aus Harneds Angaben bei nahe liegenden Konzentrationen erhalten. In der 4. Kolumne ist die c-Konzentration der Ionen in der Lösung angeführt. Sie wurde aus der m-Konzentration unter der Annahme, dass 1000 g. Wasser = 1002 cm^3 und dass die scheinbaren Molvolumina in den Lösungen für KCl 29 und für NaCl 18 cm^3 betragen, berechnet. Die anwesenden kleinen Mengen Säure oder Base wurden als KCl bzw. NaCl gerechnet. In der 5. Kolumne stehen die Werte von $pK_0 - pK_c$ nach den Formeln (V, 11) berechnet, und daraus sind die Werte von $pK_{m,0} - pK_m$ (6. Kolumne) durch Addition von $2 \log (m/c) - 0{,}002$ berechnet. In der 7. Kolumne stehen endlich die Differenzen zwischen den $pK_{m,0} - pK_m$-Werten nach Harned und nach uns. Aus der Grösse dieser Differenzen geht hervor, dass die Übereinstimmung nicht gut ist. Die Messungen geben jedoch unmittelbar nur Differenzen zwischen $pK_{m,0} - pK_m$-Werten. Es ist deshalb mit Harneds Messungen vollständig verträglich alle $pK_{m,0} - pK_m$-Werte um dieselbe Zahl zu verkleinern. Ziehen wir 0,055 ab, so wird Übereinstimmung für alle KCl-Lösungen erreicht (m = 0,01 ausgenommen), und auch die Zahlen für NaCl-Lösungen (die Messung für m = 0,01 ausgenommen) vertragen sich weit besser mit den unsrigen.

Tabelle 50.

Die Änderung der Konzentrationsdissoziationskonstante des Wassers mit der Konzentration bei 25° nach Harned und nach Bjerrum und Unmack.

m (Mol pro 1000 g H_2O)	$pK_{m,0}-pK_m$ nach Harned: 0,01 m. Säure und Base	$pK_{m,0}-pK_m$ nach Harned: 0,1 m. Säure und Base	c (Mol pro 1000 ccm. Lösung)	pK_0-pK_c nach Bj. u. U.	$pK_{m,0}-pK_m$ nach Bj. u. U.	Differenz Harned—Bj. u. U.
a) KCl:						
0,01	0,080	—	0,00998	0,073	0,073	0,007
0,02	0,137	—	0,01996	0,096	0,096	0,041
0,03	0,166	—	0,0299	0,111	0,112	0,054
0,05	0,199	—	0,0498	0,132	0,133	0,066
0,1	0,232	0,232	0,0995	0,162	0,165	0,067
0,2	0,256	0,257	0,1984	0,190	0,196	0,060
0,3	0,271	0,269	0,296	0,202	0,212	0,058
0,5	0,274	0,277	0,492	0,205	0,219	0,056
0,75	0,259	0,262	0,733	0,191	0,209	0,051
1	0,232	0,237	0,970	0,165	0,191	0,043
2	0,111	0,105	1,886	0,017	0,066	0,042
3	— 0,045	— 0,055	2,754	— 0,177	— 0,105	0,055
b) NaCl:						
0,01	0,082	—	0,00998	0,070	0,073	0,009
0,02	0,143	—	0,01996	0,096	0,096	0,047
0,03	0,173	—	0,0299	0,111	0,112	0,061
0,05	0,205	—	0,0499	0,133	0,134	0,071
0,1	0,244	0,244	0,0996	0,165	0,167	0,077
0,2	0,266	0,273	0,199	0,198	0,201	0,068
0,3	0,278	0,281	0,2975	0,215	0,220	0,059
0,5	0,284	0,287	0,495	0,227	0,235	0,050
0,75	0,280	0,278	0,738	0,244	0,256	0,023
1	0,260	0,260	0,981	0,211	0,227	0,033
2	0,158	0,154	1,928	0,109	0,139	0,017
3	0,047	0,044	2,84	— 0,026	0,020	0,025

Die Differenzen zwischen Harneds und unseren Zahlen können somit auf einen noch nicht erklärten Unterschied unserer H_2-Elektroden in salzfreier 0,01 molarer Säure und Base zurückgeführt werden.

B. Berechnung aus der Leitfähigkeit des reinen Wassers.

1. Das Verfahren zur Bestimmung der Dissoziation des Wassers, dass am nächsten liegt, ist wohl die Berechnung aus der Leitfähigkeit des reinen Wassers[1]. Die Anwendung dieser Methode scheiterte zuerst an der Unmöglichkeit der Herstellung von genügend reinem Wasser. Das Verfahren hat bis jetzt nur in den Händen von R. Kohlrausch und A. Heydweiller[2] brauchbare Resultate ergeben. Es gelang zwar diesen Forschern nicht, vollständig reines Wasser herzustellen. Ihr reinstes Wasser enthielt noch Verunreinigungen, deren Leitfähigkeit bei 18° etwa 15 % von der Eigenleitfähigkeit des reinen Wassers betrug. Indem sie aber die Leitfähigkeit dieses Wassers in dem Temperaturintervall von — 2 bis 50° bestimmten, gelang es ihnen die Dissoziationskonstante des Wassers in folgender Weise zu berechnen. Sie machten die Annahme, dass der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit der Verunreinigungen die für Neutralsalze gewöhnlich geltende Grösse besitzt, und berechneten einen Temperaturkoeffizienten für die Eigenleitfähigkeit des reinen Wassers aus der bekannten Neutralisationswärme von starken Säuren und Basen. Aus der beobachteten Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ihres Wassers konnten sie dann die Bruchteile der Leitfähigkeit, die auf das Wasser selbst sowie die, die auf die Verunreinigungen fallen, berechnen. Bei einer Neuberechnung der Messungen mit Hilfe von Wörmanns Neutralisationswärmemessungen kam Heydweiller 1909 zu folgender Formel für die Dissoziationskonstante:

[1] Vgl. S. Arrhenius, Zeitschr. physik. Chem. **5** (1890), 1, **11** (1893), 823 und W. Ostwald, ibid. **11** (1893), 521.

[2] R. Kohlrausch und A. Heydweiller, Wied. Ann. **53** (1894), 234, Zeitschr. physik. Chem. **14** (1894), 330; A. Heydweiller, Ann. d. Physik. (4) **28** (1909), 503.

$$pK_0 = \frac{6094{,}6}{273+t} + 24{,}25 \log (273+t) - 66{,}4678. \quad (V, 24)$$

Die in Tabelle 51 unter der Bezeichnung KOHLRAUSCH-HEYDWEILLER angeführten Werte sind nach dieser Formel berechnet. Zum Vergleich sind unsere Werte angeführt. Die Übereinstimmung lässt nichts zu wünschen übrig, wenn man die unsicheren Annahmen bedenkt, auf welchen KOHLRAUSCH und HEYDWEILLERS Berechnung der Eigenleitfähigkeit des reinen Wassers beruht.

Tabelle 51.

Werte von pK_0 (K_0 = die vollständige Dissoziationskonstante des Wassers).

Temp.	0°	18°	25°	37°
pK_0 (KOHLRAUSCH—HEYDWEILLER)	14,934	14,225	13,984	13,609
pK_0 (BJERRUM—UNMACK)	14,926	14,222	13,980	13,590

C. Berechnung aus Hydrolysenmessungen.

1. In einer dritten Gruppe von Verfahren zur Bestimmung der Dissoziationskonstante des Wassers geht man von Hydrolysenmessungen von Salzen schwacher Säuren oder noch besser von Salzen schwacher Säuren und schwacher Basen aus. Das Prinzip dieser Verfahren wurde 1890 von S. ARRHENIUS entwickelt[1], aber erst 1893 erhielt ARRHENIUS durch SHIELDS Messungen der Hydrolyse in Natriumacetatlösungen die zu einer Durchführung der Berechnung notwendigen Daten[2]. Später ist das Verfahren von mehreren anderen Forschern angewandt worden[3].

[1] S. ARRHENIUS, Zeitschr. physik. Chem. **5** (1890), 16. Vgl. W. NERNST, ibid. **11** (1893), 349.

[2] S. ARRHENIUS, Zeitschr. physik. Chem. **11** (1893), 823.

[3] G. BREDIG, ibid. **11** (1893), 829. C. W. KANOLT, Journ. Amer. Chem. Soc. **29** (1907), 1414. H. LUNDÉN, Journ. chim. phys. **5** (1907), 589. A. A. NOYES und H. C. COOPER, Carnegie Inst. Publ. No. 63 (1907), Part V. A. A. NOYES und Y. KATO, ibid. Part VI, auch Zeitschr. physik. Chem. **73** (1910) 20. A. A. NOYES und R. B. SOSMAN, Carnegie Inst. Publ. No. 63 (1907) Part VII, auch Zeitschr. physik. Chem. **73** (1910), 20.

In Tabelle 52 haben wir die Resultate der wichtigsten dieser Untersuchungen mit unseren Zahlen zusammengestellt.

Tabelle 52.

Werte von pK_0 (K_0 = die vollständige Dissoziationskonstante des Wassers). Berechnet aus Hydrolysenmessungen von Salzen.

	Ionenaktivitäten berechnet aus Leitfähigkeitsmessungen		Ionenaktivitäten berechnet nach der Formel $pf = 0{,}3\sqrt[3]{c}$		Bjerrum und Unmacks elektrometrisch bestimmte Werte
	Kanolt	Lundén	Kanolt	Lundén	
0°	15,05		14,99		14,926
10°		14,51		14,47	14,521 [1]
15°		14,34		14,30	14,333 [1]
18°	14,34		14,27		14,222
25°	14,09	13,98	14,03	13,94	13,980
40°		13,53		13,49	13,496 [1]
50°		13,29		13,25	13,19 [1]

[1] Graphisch interpoliert, bzw. extrapoliert.

Kanolt bestimmt die Hydrolyse des Ammoniumsalzes des Diketotetrahydrothiazols und Lundén die Hydrolyse von α-α-γ-Trimethylpyridinium-p-nitrophenolat. Beide Forscher benutzen statt Ionenaktivitäten die nach Arrhenius aus Leitfähigkeitsmessungen berechneten Ionenkonzentrationen. Um zu sehen wie gross die dadurch eingeführte Unsicherheit ist, haben wir die Daten dieser Forscher einer Neuberechnung unterworfen, wobei die Ionenaktivitätskoeffizienten nach der Näherungsformel $pf = 0{,}3\sqrt[3]{c}$ (c die Ionennormalität) berechnet wurden (siehe Tabelle 52). Dadurch ändern sich die erhaltenen Werte um 0,04 bis 0,07 Einheiten. Von den umgerechneten Werten für pK_0 liegen Kanolts Werte etwa 0,06 über und Lundéns Werte bei 10°—25° etwa 0,04 unter den unsrigen.

D. Andere Verfahren.

1. Von anderen Verfahren zur Bestimmung der Ionisation des Wassers ist zu nennen das Verfahren von Wijs[1]. Es beruht auf der Bestimmung der Hydrolysengeschwindigkeit von Methylacetat in reinem Wasser und benutzt namentlich die Geschwindigkeit in dem Minimum von Geschwindigkeit, das nach einiger Zeit beobachtet wird. Wijs berechnet bei 25° $pK_0 = 13{,}84$. Das Verfahren ist jedoch nur wenig genau.

2. Eine Berechnung der Dissoziationskonstante des Wassers von Dolezalek[2] in einer Abhandlung über die Theorie des Blei-Akkumulators beruht auf einen Trugschluss.

VI. Messungen in Phosphatgemischen. Die Dissoziationskonstanten der Phosphorsäure.

1. Messungen.

1. Die untersuchten Lösungen wurden aus den folgenden vier Stammlösungen hergestellt:

Lösung A. Eine 0,1 molare Salzsäure, die in Bezug auf Natriumchlorid 0,1 molar war. Sie war aus einer auf Natriumoxalat eingestellten 1 molaren Salzsäure unter Zusatz einer abgewogenen Menge Natriumchlorid (Kahlbaums »zur Analyse«) hergestellt.

Lösung B. Eine 0,05 molare Lösung von primärem Natriumphosphat, die ausserdem 0,05 Mol Natriumchlorid pro Liter enthielt. Sie war aus einer genau abgewogenen Menge sekundärem Natriumphosphat (Kahlbaums Marke »Sörensen«) unter Zusatz von 50 ccm. 1 molarer Salzsäure

[1] I. I. A. Wijs, Zeitschr. physik. Chem. **11** (1893), 492, **12** (1893), 514, **14** (1894), 189.

[2] F. Dolezalek, Zeitschr. Elektroch. **5** (1899), 533.

pro Liter Lösung hergestellt. Nach unseren später zu referierenden Messungen zu schliessen scheint diese Lösung ein wenig sekundäres Phosphat zu enthalten (pro Mol H_3PO_4 nicht 1, sondern 1,0024 Mol NaOH). Diese eventuelle kleine Ungenauigkeit in der Zusammensetzung haben wir bei unseren Berechnungen vernachlässigt.

Lösung C. Eine 0,05 molare Lösung von sekundärem Natriumphosphat. Sie war aus Kahlbaums sekundärem Natriumphosphat Marke »Sörensen« hergestellt. Aus unseren späteren Messungen schliessen wir, dass diese Lösung sehr rein war und höchstens eine Spur von primärem Phosphat enthielt (Neutralisationsgrad der Phosphorsäure 1,999 statt 2,000).

Lösung D. Eine 0,1 molare Lösung von Natriumhydroxyd aus gesättigter Natronlauge nach den Angaben von S. P. L. Sörensen[1] hergestellt. Alle angewandten Präparate wurden nach Sörensen auf Reinheit geprüft.

2. Die Resultate der Potentialmessungen sind in den Tabellen 54—65 zusammengestellt. In der ersten Kolumne sind die bei der Herstellung der Phosphatlösung angewandten Stammlösungen und das Volumenverhältnis, in welchem sie angewandt wurden, angegeben. Ob die Mischung unverdünnt oder in einem bestimmten Volumenverhältnis verdünnt gemessen wurde, ist am Kopf der Tabelle angeführt. Hier ist auch die Temperatur, bei welcher die Messungen vorgenommen wurden, angegeben. In der 2. Kolumne wird N, der Neutralisationsgrad der Phosphorsäure (Mol NaOH pro Mol H_3PO_4) angegeben. In der 3. Kolumne E_{760} stehen die gemessenen Spannungen in Volt, umgerechnet auf trocknen Wasserstoff von 760 mm. Druck. E in der 4. Kolumne ist das für die Flüssigkeitspotentiale korrigierte Kettenpotential. Die Flüssigkeitspotentiale wurden nach den An-

[1] S. P. L. Sörensen, Compt. rend. Lab. Carlsberg, 8 (1909), 36.

gaben in Teil III berechnet. Für die Äquivalentleitfähigkeiten der verschiedenen Phosphationen wurden die in Tabelle 53 angegebenen Werte angewandt. Diese Werte sind

Tabelle 53.

Äquivalentleitfähigkeiten bei 18°.

Ionennormalität (c_{Na})	0,1	0,03	0,01	0,003
$v_{H_2PO_4^-}$	17,6	20,9	23,4	24,6
$v_{HPO_4^{--}}$	28,8	37,2	43,6	48,3
$v_{PO_4^{---}}$	40,0	53,5	63,8	72,0
v_{Na^+}	36,4	38,9	40,5	41,6
v_{Cl^-}	55,8	59,2	61,5	63,0
v_{H^+}	294	303	307	310
v_{OH^-}	157	163	167	169

berechnet aus Abbott und Bray's[1] Messungen der Leitfähigkeit von Na_2HPO_4- und NaH_2PO_4-Lösungen. Für Natrium-, Chlor-, Wasserstoff- und Hydroxylionen wurden die Beweglichkeiten dem Buch von Kohlrausch und Holborn über das Leitvermögen der Elektrolyte, 2. Ausgabe 1916, entnommen. Nachdem durch eine erste vorläufige Berechnung angenäherte Werte für die Konzentrationen der Wasserstoff-, bzw. der Hydroxylionen und der verschiedenen Phosphationen erhalten worden waren, wurde mit diesen Werten die endgültige Berechnung der Flüssigkeitspotentiale durchgeführt.

Die p_H-Werte der 5. Kolumne der Tabellen sind mit den konventionellen Sörensen-Clark'schen E_0-Werten berechnet (vgl. Teil IV, S. 82). Dagegen wurden bei der Berechnung der pA_H-Werte in der 6. Kolumne unsere eigenen E_0-Werte angewandt. Die in der 7. Kolumne angegebenen H^+- und OH^--Konzentrationen wurden aus den gemessenen E-Werten nach den Formeln (IV, 24) und (V, 16) berechnet.

[1] G. A. Abbott und W. C. Bray, Journ. Amer. Chem. Soc. **31** (1909), 729. Die Beweglichkeit des tertiären Phosphations ($v_{PO_4^{---}}$) wurde unter der Annahme berechnet, dass $v_{PO_4^{---}} - v_{HPO_4^{--}} = v_{HPO_4^{--}} - v_{H_2PO_4^-}$.

Diese Konzentrationen sind nur angegeben, wenn sie grösser als etwa 1 pro mille der totalen Phosphatkonzentration und somit von Bedeutung für die Berechnung der Flüssigkeitspotentiale und des Zustandes der Phosphorsäure sind.

Tabelle 54.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Phosphatmischung | H_2Pt
18°. Unverdünnte Mischungen. $c_{Na} = 0{,}1$ mol.

Mischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
1 A + 2 B	0,000	0,4438	0,4432	1,823	1,858	0,01581
1 A + 4 B	0,500	0,4651	0,4649	2,199	2,234	0,00664
1 A + 6 B	0,667	0,4774	0,4773	2,414	2,449	0,00405
B	1,000	0,5995	0,5994	4,530	4,565	0,00003
39 B + 1 C	1,025	0,6399	0,6398	5,231	5,265	
38 B + 2 C	1,050	0,6573	0,6572	5,532	5,567	
37 B + 3 C	1,075	0,6672	0,6671	5,704	5,738	
9 B + 1 C	1,100	0,6747	0,6745	5,832	5,867	
8 B + 2 C	1,200	0,6951	0,6949	6,185	6,220	
7 B + 3 C	1,300	0,7090	0,7087	6,425	6,459	
6 B + 4 C	1,400	0,7200	0,7196	6,614	6,648	
5 B + 5 C	1,500	0,7303	0,7298	6,790	6,825	
4 B + 6 C	1,600	0,7407	0,7401	6,969	7,003	
3 B + 7 C	1,700	0,7519	0,7513	7,163	7,198	
2 B + 8 C	1,800	0,7661	0,7654	7,407	7,442	
1 B + 9 C	1,900	0,7864	0,7856	7,757	7,792	
3 B + 37 C	1,925	0,7943	0,7935	7,894	7,929	
2 B + 38 C	1,950	0,8041	0,8032	8,062	8,097	c_{OH}
C	2,000	0,8712	0,8703	9,225	9,260	0,00001
6 C + 1 D	2,333	0,9960	0,9952	11,390	11,425	0,00206
4 C + 1 D	2,500	1,0103	1,0096	11,640	11,674	0,00366
2 C + 1 D	3,000	1,0363	1,0360	12,097	12,132	0,01050

Tabelle 55.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Phosphatmischung | H_2Pt
18°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 3 : 10. $c_{Na} = 0{,}03$ mol.

Mischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
1 A + 2 B	0,000	0,4658	0,4652	2,204	2,239	0,00638
1 A + 6 B	0,667	0,4931	0,4928	2,683	2,718	0,00212
5 B + 5 C	1,500	0,7385	0,7381	6,934	6,969	c_{OH}
6 C + 1 D	2,333	0,9947	0,9943	11,374	11,409	0,00182
2 C + 1 D	3,000	1,0233	1,0232	11,875	11,910	0,00574

Tabelle 56.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Phosphatmischung | H_2Pt
18°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 1 : 10. c_{Na} = 0,01 mol.

Mischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
1 A + 2 B	0,000	0,4875	0,4870	2,582	2,617	0,00261
1 A + 4 B	0,500	0,5019	0,5014	2,832	2,867	0,00146
1 A + 6 B	0,667	0,5110	0,5106	2,991	3,026	0,00101
B	1,000	0,6474	0,6470	5,355	5,390	0,00004
38 B + 2 C	1,050	0,6744	0,6740	5,823	5,858	
9 B + 1 C	1,100	0,6909	0,6905	6,109	6,144	
8 B + 2 C	1,200	0,7110	0,7106	6,458	6,492	
7 B + 3 C	1,300	0,7236	0,7231	6,674	6,709	
6 B + 4 C	1,400	0,7350	0,7345	6,872	6,906	
5 B + 5 C	1,500	0,7444	0,7439	7,034	7,069	
4 B + 6 C	1,600	0,7549	0,7544	7,217	7,251	
3 B + 7 C	1,700	0,7651	0,7646	7,393	7,428	
2 B + 8 C	1,800	0,7792	0,7787	7,638	7,672	c_{OH}
C	2,000	0,8698	0,8693	9,208	9,243	0,00001
6 C + 1 D	2,333	0,9823	0,9813	11,159	11,194	0,00104
4 C + 1 D	2,500	0,9911	0,9907	11,312	11,347	0,00148
2 C + 1 D	3,000	1,0072	1,0069	11,593	11,627	0,00282

Tabelle 57.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Phosphatmischung | H_2Pt
18°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 3 : 100. c_{Na} = 0,003 mol.

Mischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
1 A + 2 B	0,000	0,5135	0,5129	3,031	3,066	0,000904
1 A + 6 B	0,667	0,5355	0,5349	3,412	3,447	0,000374
5 B + 5 C	1,500	0,7476	0,7470	7,088	7,123	c_{OH}
6 C + 1 D	2,333	0,9569	0,9563	10,716	10,750	0,000357
2 C + 1 D	3,000	0,9845	0,9840	11,196	11,231	0,000108

Tabelle 58.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Phosphatmischung | H_2Pt
25°. Unverdünnte Mischungen. c_{Na} = 0,1 mol.

Mischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
1 A + 2 B	0,000	0,4467	0,4462	1,837	1,864	0,01545
1 A + 4 B	0,500	0,4691	0,4689	2,222	2,249	0,00631
1 A + 6 B	0,667	0,4819	0,4818	2,440	2,467	0,00387
B	1,000	0,6140	0,6139	4,675	4,702	0,00002

Tabelle 58 (Fortsetzung).

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Phosphatmischung | H_2Pt
25°. Unverdünnte Mischungen. $c_{Na} = 0{,}1$ mol.

Mischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
38 B + 2 C	1,050	0,6629	0,6628	5,503	5,530	
7 B + 3 C	1,300	0,7165	0,7162	6,406	6,433	
5 B + 5 C	1,500	0,7382	0,7377	6,770	6,797	
3 B + 7 C	1,700	0,7604	0,7598	7,144	7,171	
2 B + 38 C	1,950	0,8124	0,8115	8,019	8,046	c_{OH}
C	2,000	0,8794	0,8785	9,152	9,179	0,00002
6 C + 1 D	2,333	1,0042	1,0035	11,267	11,294	0,00267
4 C + 1 D	2,500	1,0179	1,0173	11,501	11,528	0,00457
2 C + 1 D	3,000	1,0419	1,0416	11,912	11,939	0,01178

Tabelle 59.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Phosphatmischung | H_2Pt
25°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 3 : 10. $c_{Na} = 0{,}03$ mol.

Mischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
1 A + 2 B	0,000	0,4691	0,4685	2,215	2,242	0,00634
1 A + 6 B	0,667	0,4972	0,4969	2,695	2,723	0,00208
5 B + 5 C	1,500	0,7469	0,7464	6,917	6,944	c_{OH}
6 C + 1 D	2,333	1,0001	0,9997	11,203	11,230	0,00209
2 C + 1 D	3,000	1,0274	1,0273	11,670	11,697	0,00615

Tabelle 60.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Phosphatmischung | H_2Pt
25°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 1 : 10. $c_{Na} = 0{,}01$ mol.

Mischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
1 A + 2 B	0,000	0,4917	0,4912	2,599	2,626	0,00255
1 A + 4 B	0,500	0,5064	0,5059	2,848	2,875	0,00143
1 A + 6 B	0,667	0,5160	0,5156	3,012	3,039	0,000982
B	1,000	0,6541	0,6537	5,349	5,376	0,000004
7 B + 3 C	1,300	0,7318	0,7313	6,662	6,689	
5 B + 5 C	1,500	0,7531	0,7526	7,022	7,049	
3 B + 7 C	1,700	0,7745	0,7740	7,384	7,411	c_{OH}
C	2,000	0,8779	0,8774	9,134	9,161	0,00002
6 C + 1 D	2,333	0,9851	0,9847	10,949	10,976	0,00110
4 C + 1 D	2,500	0,9937	0,9933	11,095	11,122	0,00154
2 C + 1 D	3,000	1,0095	1,0093	11,365	11,393	0,00288

Tabelle 61.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Phosphatmischung | H_2Pt
25°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 3 : 100. c_{Na} = 0,003 mol.

Mischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
1 A + 2 B	0,000	0,5180	0,5174	3,042	3,069	0,00893
1 A + 6 B	0,670	0,5408	0,5402	3,428	3,455	0,00366
5 B + 5 C	1,500	0,7566	0,7560	7,080	7,107	c_{OH}
6 C + 1 D	2,333	0,9588	0,9582	10,501	10,528	0,000372
2 C + 1 D	3,000	0,9849	0,9844	10,944	10,971	0,00104

Tabelle 62.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Phosphatmischung | H_2Pt
37°. Unverdünnte Mischungen. c_{Na} = 0,1 mol.

Mischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
1 A + 2 B	0,000	0,4520	0,4515	1,870	1,888	0,01439
1 A + 4 B	0,500	0,4753	0,4751	2,254	2,272	0,00596
1 A + 6 B	0,667	0,4895	0,4894	2,486	2,504	0,00348
B	1,000	0,6170	0,6169	4,559	4,577	0,00003
38 B + 2 C	1,050	0,6739	0,6738	5,485	5,502	
7 B + 3 C	1,300	0,7290	0,7287	6,372	6,390	
5 B + 5 C	1,500	0,7512	0,7507	6,735	6,753	
3 B + 7 C	1,700	0,7743	0,7737	7,109	7,127	
2 C + 38 B	1,950	0,8298	0,8289	8,007	8,025	c_{OH}
C	2,000	0,8939	0,8930	9,049	9,067	0,00004
6 C + 1 B	2,333	1,0178	1,0171	11,067	11,085	0,00407
4 C + 1 B	2,500	1,0307	1,0302	11,280	11,298	0,00665
2 C + 1 B	3,000	1,0515	1,0513	11,623	11,641	0,01469

Tabelle 63.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Phosphatmischung | H_2Pt
37°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 3 : 10. c_{Na} = 0,03 mol.

Mischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
1 A + 2 B	0,000	0,4749	0,4744	2,242	2,260	0,00597
1 A + 6 B	0,667	0,5038	0,5035	2,715	2,733	0,00200
5 B + 5 C	1,500	0,7605	0,7601	6,888	6,906	c_{OH}
6 C + 1 D	2,333	1,0083	1,0080	10,919	10,937	0,00262
2 C + 1 D	3,000	1,0347	1,0347	11,353	11,371	0,00715

Tabelle 64.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Phosphatmischung | H_2Pt
37°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 1 : 10. $c_{Na} = 0{,}01$ mol.

Mischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
1 A + 2 B	0,000	0,4983	0,4978	2,623	2,641	0,00243
1 A + 4 B	0,500	0,5137	0,5132	2,873	2,891	0,00136
1 A + 6 B	0,677	0,5236	0,5232	3,036	3,054	0,000935
B	1,000	0,6633	0,6629	5,307	5,325	0,000005
7 B + 3 C	1,030	0,7449	0,7444	6,633	6,650	
5 B + 5 C	1,050	0,7670	0,7665	6,992	7,010	
3 B + 7 C	1,070	0,7895	0,7890	7,358	7,376	c_{OH}
C	2,000	0,8892	0,8887	8,979	8,997	0,00003
6 C + 1 D	2,333	0,9901	0,9897	10,621	10,639	0,00124
4 C + 1 D	2,500	0,9975	0,9971	10,741	10,759	0,00163
2 C + 1 D	3,000	1,0149	1,0147	11,028	11,046	0,00315

Tabelle 65.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Phosphatmischung | H_2Pt
37°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 3 : 100. $c_{Na} = 0{,}003$ mol.

Mischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
1 A + 2 B	0,000	0,5228	0,5252	3,068	3,086	0,000851
1 A + 6 B	0,667	0,5493	0,5487	3,450	3,468	0,000352
5 B + 5 C	1,500	0,7707	0,7701	7,050	7,068	c_{OH}
6 C + 1 D	2,333	0,9602	0,9596	10,132	10,150	0,000380
2 C + 1 D	3,000	0,9876	0,9870	10,577	10,595	0,00106

2. Die erste Dissoziationskonstante der Phosphorsäure.

1. Für die 1. Dissoziationskonstante der Phosphorsäure unterscheiden wir zwischen der vollständigen Konstante K_0', der unvollständigen Konstante K' und der Konzentrationskonstante K_c'. Diese Konstanten sind definiert durch

$$K_0' = \frac{A_H \cdot A_{H_2PO_4^-}}{A_{H_3PO_4}} \qquad \text{(VI, 1)}$$

$$K' = \frac{A_H \cdot [H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} \qquad \text{(VI, 2)}$$

$$K_c' = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} \qquad \text{(VI, 3)}$$

Tabelle 66.

Die unvollständige 1. Dissoziationskonstante der Phosphorsäure, K′.

1) t = 18°:

c_{Na}	c_P	N	c_H	$\log \frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$	pA_H	pK′	μ	pK′ + A $\sqrt{\mu}$
0,100	0,03333	0,000	0,01581	— 0,045	1,858	1,903	0,1158	2,073
	0,04000	0,500	0,00664	+ 0,300	2,234	1,934	0,1066	2,097
	0,04286	0,667	0,00405	+ 0,503	2,449	1,946	0,1041	2,107
0,030	0,01000	0,000	0,00638	+ 0,246	2,239	1,993	0,0364	2,088
	0,01286	0,667	0,00212	+ 0,693	2,718	2,025	0,0321	2,114
0,010	0,00333	0,000	0,00261	+ 0,558	2,617	2,059	0,0126	2,115
	0,00400	0,500	0,00146	+ 0,808	2,867	2,059	0,0115	2,112
	0,00429	0,667	0,00101	+ 0,965	3,026	2,061	0,0110	2,113
0,003	0,001000	0,000	0,000904	+ 0,975	3,066	2,091	0,00390	2,122
	0,001286	0,667	0,000374	+ 1,350	3,447	2,097	0,00337	2,126
2) t = 25°:								
0,100	0,03333	0,000	0,01545	— 0,064	1,864	1,928	0,1155	2,099
	0,04000	0,500	0,00631	+ 0,284	2,249	1,965	0,1063	2,129
	0,04286	0,667	0,00387	+ 0,493	2,467	1,974	0,1039	2,136
0,030	0,01000	0,000	0,00634	+ 0,239	2,242	2,003	0,0363	2,099
	0,01286	0,667	0,00208	+ 0,683	2,723	2,040	0,0321	2,130
0,010	0,00333	0,000	0,00255	+ 0,514	2,626	2,112	0,0126	2,168
	0,00400	0,500	0,00143	+ 0,779	2,875	2,096	0,0114	2,150
	0,004286	0,667	0,000982	+ 0,934	3,039	2,105	0,0110	2,158
0,003	0,001000	0,000	0,000893	+ 0,922	3,069	2,147	0,00389	2,178
	0,001286	0,667	0,000366	+ 1,288	3,455	2,167	0,00337	2,196
3) t = 37°:								
0,100	0,03333	0,000	0,01439	— 0,119	1,888	2,007	0,1144	2,181
	0,04000	0,500	0,00596	+ 0,267	2,272	2,005	0,1060	2,173
	0,04286	0,667	0,00348	+ 0,472	2,504	2,032	0,1035	2,196
0,030	0,01000	0,000	0,00597	+ 0,171	2,260	2,089	0,0360	2,187
	0,01286	0,667	0,00200	+ 0,664	2,733	2,069	0,0320	2,161
0,010	0,00333	0,000	0,00243	+ 0,431	2,641	2,210	0,0124	2,268
	0,00400	0,500	0,00136	+ 0,720	2,891	2,171	0,0114	2,226
	0,004286	0,667	0,000935	+ 0,885	3,054	2,169	0,0109	2,223
0,003	0,001000	0,000	0,000851	+ 0,756	3,086	(2,330)	0,00385	(2,362)
	0,001286	0,667	0,000352	+ 1,196	3,468	2,272	0,00335	2,302

Aus unseren Messungen berechnen wir zuerst K′. Zu dieser Berechnung wurden diejenige Versuche der Tabellen 54—65 herangezogen, in welchen der Neutralisationsgrad

(N) der Säure kleiner als 1 war (Mischungen von primären Phosphat und Salzsäure).

Eine Übersicht der Berechnung ist in Tabelle 66 gegeben. Aus den vier ersten Kolumnen geht die Zusammensetzung der Lösungen hervor. c_{Na} ist die Natriumionenkonzentration, c_P die Gesamtkonzentration der Phosphorsäure (freie + gebundene), N der Neutralisationsgrad der Phosphorsäure (Mol NaOH pro Mol H_3PO_4) und c_H die H^+-Konzentration. Aus diesen Zahlen wurden die Werte von $\log ([H_2PO_4^-]/[H_3PO_4])$ in der 5. Kolumne nach folgender Formel berechnet:

$$\log \frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = \log \frac{N \cdot c_P + c_H}{(1 - N)\, c_P - c_H}. \qquad \text{(VI, 4)}$$

Bei der Ableitung der Formel wurde angenommen, dass die Menge von HPO_4^{--} in den Lösungen vernachlässigt werden konnte. Eine Überschlagsrechnung zeigt leicht, dass diese Vernachlässigung erlaubt ist.

Die Werte von pA_H (6. Kolumne) sind den Tabellen 54—65 entnommen. Aus ihnen wurden die Werte von pK′ in der 7. Kolumne berechnet:

$$pK' = -\log \frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} + pA_H. \qquad \text{(VI, 5)}$$

Die Werte von pK′ können namentlich in den H^+-reichen Lösungen keine grosse Genauigkeit beanspruchen, weil die Bestimmung von $\log ([H_2PO_4^-]/[H_3PO_4])$ nicht sehr genau ist. Auf mehr als einige Einheiten in der zweiten Decimale darf man nicht rechnen. Der von den anderen Werten ziemlich stark abweichende, bei 37° gefundene Wert für $c_{Na} = 0{,}003$ und $N = 0$ ist in Parenthese gesetzt und bei den späteren Berechnungen ausgelassen.

2. K's Abhängigkeit von der Ionenkonzentration der Lösung ergibt sich aus der folgenden Gleichung:

$$K' = K'_0 \frac{f_{H_3PO_4}}{f_{H_2PO_4}} \qquad (VI, 6)$$

(K'_0 die vollständige 1. Dissoziationskonstante, $f_{H_3PO_4}$ und $f_{H_2PO_4}$ die Aktivitätskoeffizienten von H_3PO_4 und $H_2PO_4^-$). Rechnet man für die Aktivitätskoeffizienten mit folgenden Formeln:

$$pf_{H_3PO_4} = -B_0\mu, \qquad (VI, 7)$$

$$pf_{H_2PO_4} = A\sqrt{\mu} - B_1\mu, \qquad (VI, 8)$$

und setzt

$$B_1 - B_0 = B, \qquad (VI, 9)$$

so erhält man für K' folgenden Ausdruck

$$pK' = pK'_0 - A\sqrt{\mu} + B\mu. \qquad (VI, 10)$$

Hier ist A die aus der DEBYE—HÜCKEL'schen Theorie sich ergebende Konstante, deren Zahlenwerte in Tabelle 32, S. 72 angegeben sind, B ist eine für K' und die anwesenden Ionen spezifische Konstante, und μ ist die Ionenstärke. Da die Lösungen nur einwertige Ionen enthalten, so fällt die Ionenstärke mit der Ionennormalität zusammen, und wir haben:

$$\mu = c_{Na} + c_H. \qquad (VI, 11)$$

Die Werte von μ sind in der 8. Kolumne der Tabelle 66 angegeben.

Um pK'_0 und B zu bestimmen, haben wir die Werte von $pK' + A\sqrt{\mu}$ (siehe 9. Kolumne der Tabelle 66) gegen μ als Abscisse eingezeichnet (Fig. 12) und gerade Linien durch die erhaltenen Punkte gezogen. Die Schnittpunkte dieser Linien mit der Ordinatenachse geben uns die Werte von pK'_0 und ihre Richtungskoeffizienten die Werte von B.

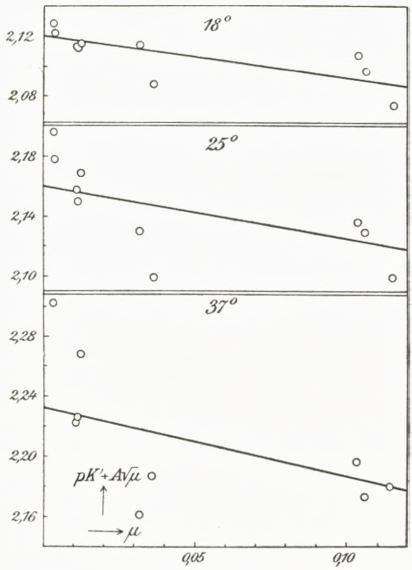


Fig. 12. Werte von $pK' + A\sqrt{\mu}$ in ihrer Abhängigkeit von der Ionenstärke μ (K' = unvollständige 1. Dissoziationskonstante der Phosphorsäure).

3. In dieser Weise wurden folgende Werte für die vollständige 1. Dissoziationskonstante K'_0 der Phosphorsäure gefunden:

t	18°	25°	37°
$pK'_0 (= -\log K'_0)$	2,120	2,161	2,232

oder bei t° C.:

$$pK'_0 = 2{,}120 + (t - 18)\,0{,}0059. \qquad \text{(VI, 12)}$$

Wir halten diese Werte auf 1 bis 2 Einheiten in der 2. Decimale für richtig.

4. Für die unvollständige 1. Dissoziationskonstante wurden folgende Formeln erhalten:

$$\left.\begin{array}{ll} t = 18° & pK' = 2{,}120 - 0{,}499\sqrt{\mu} - 0{,}34\,\mu \\ t = 25° & pK' = 2{,}161 - 0{,}504\sqrt{\mu} - 0{,}43\,\mu \\ t = 37° & pK' = 2{,}232 - 0{,}515\sqrt{\mu} - 0{,}54\,\mu \end{array}\right\} \qquad \text{(VI, 13)}$$

Diese Gleichungen können für Ionenstärken von 0 bis etwa 0,1 angewandt werden.

Wir haben auch die Änderung der unvollständigen Dissoziationskonstante mit der Ionenkonzentration mit Hilfe von Formeln, die die Kubikwurzel der Ionennormalität c enthalten, ausgedrückt, und sind dabei zu folgenden Interpolationsformeln gekommen:

$$\left.\begin{array}{ll} t = 18° & pK' = 2{,}175 - 0{,}52\sqrt[3]{c} \\ t = 25° & pK' = 2{,}239 - 0{,}59\sqrt[3]{c} \\ t = 37° & pK' = 2{,}331 - 0{,}68\sqrt[3]{c} \end{array}\right\} \qquad \text{(VI, 14)}$$

(gültig von c = 0,003 bis c = 0,1).

In dem Konzentrationsgebiet von c = 0,1 bis c = 0,003 sind diese einfachen Kubikwurzelformeln gut brauchbar. Bei kleineren Konzentrationen sind sie aber nicht zuverlässig, und deshalb sind sie zur extrapolatorischen Bestimmung des Wertes der Konstante K′ bei der Ionenkonzentration Null nicht geeignet.

Sowohl die Ausdrücke (VI, 13) wie die Ausdrücke (VI, 14) sind auf Grund unserer Versuche mit NaCl-haltigen Natriumphosphatlösungen aufgestellt und sind für andere Lösungen mit Vorsicht anzuwenden.

5. Um die Konzentrationsdissoziationskonstante zu erhalten, haben wir die unvollständige Dissoziationskonstante durch den Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions zu dividieren. Es gilt somit:

$$pK'_c = pK' - pf_H. \qquad \text{(VI, 15)}$$

Wir führen für pK′ die Ausdrücke (VI, 13) bzw. (VI, 14) ein und benutzen für pf_H die Ausdrücke (IV, 20) bzw. (IV, 23), die früher auf der Grundlage unserer Messungen in salzsäurehaltigen NaCl-Lösungen aufgestellt wurden, und erhalten dadurch, je nachdem wir mit Quadratwurzel- oder mit Kubikwurzelformeln rechnen:

$$\left.\begin{array}{lll} t = 18° & pK'_c = 2{,}120 - 0{,}998\sqrt{\mu} + 0{,}98\,\mu \\ t = 25° & pK'_c = 2{,}161 - 1{,}008\sqrt{\mu} + 1{,}21\,\mu \\ t = 37° & pK'_c = 2{,}232 - 1{,}030\sqrt{\mu} + 1{,}48\,\mu \end{array}\right\} \quad \text{(VI, 16)}$$

(gültig von $\mu = 0$ bis 0,03)

oder

$$\left.\begin{array}{lll} t = 18° & pK'_c = 2{,}178 - 0{,}35\sqrt[3]{c} + 0{,}18\,c \\ t = 25° & pK'_c = 2{,}242 - 0{,}43\sqrt[3]{c} + 0{,}18\,c \\ t = 37° & pK'_c = 2{,}336 - 0{,}54\sqrt[3]{c} + 0{,}16\,c \end{array}\right\} \quad \text{(VI, 17)}$$

(gültig von c = 0,003 bis 0,1).

Auch für diese Formelsätze gilt natürlich der Vorbehalt für ihre Anwendung auf andere als die von uns angewandten Salzlösungen, den wir für (VI, 13) und (VI, 14) gemacht haben.

3. Vergleich mit älteren Bestimmungen.

Rothmund und Drucker[1] haben schon 1903 aus Ostwalds Leitfähigkeitsmessungen von Phosphorsäurelösungen die erste Dissoziationskonstante der Phosphorsäure zu 0,009 bei 25° berechnet (pK′ = 2,05). Etwas später haben Abbott und Bray[2] aus Noyes und Eastmans Leitfähigkeitsmessungen bei 18° Werte, die von 0,012 (pK′ = 1,92) in 0,1 molarer Lösung von Phosphorsäure bis 0,0063 (pK′ = 2,20) in 0,0002 molarer Lösung variieren, berechnet. Bei diesen Berechnungen wurde der damals unbekannte Unterschied zwischen Leitfähigkeitskoeffizient und Aktivitätskoeffizient nicht berücksichtigt. Noyes und Sherrill[3] haben deshalb neulich dieselben Leitfähigkeitsmessungen einer Neuberechnung unterworfen, bei welcher dieser Unterschied berücksichtigt wurde. Sie fanden dadurch $K'_0 = 0{,}0083$ bei 18° $pK'_0 = 2{,}081$ entsprechend. Dieser Wert für pK'_0 ist um 0,039 niedriger als der unsrige (2,120).

[1] V. Rothmund und K. Drucker, Zeitschr. physik. Chem. **46** (1903), 860.
[2] G. A. Abbott und W. C. Bray, Journ. Amer. Chem. Soc. **31** (1909), 729.
[3] A. A. Noyes und M. S. Sherrill, Journ. Amer. Chem. Soc. **48** (1926), 1864.

4. Die zweite Dissoziationskonstante der Phosphorsäure.

1. Die unvollständige zweite Dissoziationskonstante K″ der Phosphorsäure ist definiert durch

$$K'' = \frac{[HPO_4^{--}]A_H}{[H_2PO_4^-]}. \qquad (VI, 18)$$

Sie wurde aus denjenigen Versuchen der Tabellen 54—65 berechnet, in welchen der Neutralisationsgrad der Phosphorsäure N zwischen 1 und 2 lag (Mischungen von primärem und sekundärem Phosphat). In der Tabelle 67 sind die Berechnungsdaten zusammengestellt.

Die Bedeutung der drei ersten Kolumnen c_{Na}, c_P und N ist dieselbe wie in Tabelle 66. Die Werte von $\log([HPO_4^{--}]/[H_2PO_4^-])$ in der 4. Kolumne wurden nach der Formel

$$\log\frac{[HPO_4^{--}]}{[H_2PO_4^-]} = \log\frac{N-1}{2-N} \qquad (VI, 19)$$

berechnet. Bei der Ableitung dieser Formel sind sowohl die H^+-Konzentrationen, wie die Konzentrationen von H_3PO_4 und PO_4^{---} in den Lösungen vernachlässigt, was wegen ihrer Kleinheit erlaubt ist. Die Werte von pK″ in der 6. Kolumne wurden nach folgender Formel berechnet:

$$pK'' = -\log\frac{[HPO_4^{--}]}{[H_2PO_4^-]} + pA_H. \qquad (VI, 20)$$

2. Für die Abhängigkeit der unvollständigen 2. Dissoziationskonstanten K″ von der Ionenstärke wurde die folgende Formel angenommen:

$$pK'' = pK_0'' - 3A\sqrt{\mu} + B\mu. \qquad (VI, 21)$$

Hier ist K_0'' die vollständige 2. Dissoziationskonstante, A die auf S. 71 definierte DEBYE-HÜCKEL'sche Konstante und

Tabelle 67.

Die unvollständige 2. Dissoziationskonstante der Phosphorsäure, K″.

c_{Na}	c_P	N	$\log \frac{[HPO_4^{--}]}{[H_2PO_4^-]}$	pA_H	pK″	μ	pK″ $+ 3A\sqrt{\mu}$
1) t = 18°:							
0,100	0,050	1,025	— 1,591	5,265	6,856	0,1013	(7,332)
»	»	1,050	— 1,279	5,567	6,846	0,1025	(7,325)
»	»	1,075	— 1,091	5,738	6,829	0,1038	(7,311)
»	»	1,100	— 0,954	5,867	6,821	0,1050	7,306
»	»	1,200	— 0,602	6,220	6,822	0,1100	7,319
»	»	1,300	— 0,368	6,459	6,827	0,1150	7,334
»	»	1,400	— 0,176	6,648	6,824	0,1200	7,342
»	»	1,500	0,000	6,825	6,825	0,1250	7,355
»	»	1,600	0,176	7,003	6,827	0,1300	7,367
»	»	1,700	0,368	7,198	6,830	0,1350	7,381
»	»	1,800	0,602	7,442	6,840	0,1400	7,400
»	»	1,900	0,954	7,792	6,838	0,1450	7,408
»	»	1,925	1,091	7,929	6,838	0,1463	(7,411)
»	»	1,950	1,279	8,097	6,818	0,1475	(7,393)
0,030	0,015	1,500	0,000	6,969	6,969	0,0375	7,259
0,010	0,005	1,050	— 1,279	5,858	7,137	0,0103	(7,288)
»	»	1,100	— 0,954	6,144	7,098	0,0105	7,251
»	»	1,200	— 0,602	6,492	7,094	0,0110	7,251
»	»	1,300	— 0,368	6,709	7,077	0,0115	7,237
»	»	1,400	— 0,176	6,906	7,082	0,0120	7,247
»	»	1,500	0,000	7,069	7,069	0,0125	7,237
»	»	1,600	0,176	7,251	7,075	0,0130	7,246
»	»	1,700	0,368	7,428	7,060	0,0135	7,234
»	»	1,800	0,602	7,672	7,070	0,0140	7,247
0,003	0,0015	1,500	0,000	7,123	7,123	0,00375	7,214
2) t = 25°:							
0,100	0,050	1,050	— 1,279	5,530	6,809	0,1025	(7,293)
»	»	1,300	— 0,368	6,433	6,801	0,1150	7,314
»	»	1,500	0,000	6,797	6,797	0,1250	7,327
»	»	1,700	0,368	7,171	6,803	0,1350	7,359
»	»	1,950	1,279	8,046	6,767	0,1475	(7,348)
0,030	0,015	1,500	0,000	6,944	6,944	0,0375	7,237
0,010	0,005	1,300	— 0,368	6,689	7,057	0,0115	7,219
»	»	1,500	0,000	7,049	7,049	0,0125	7,218
»	»	1,700	0,368	7,411	7,043	0,0135	7,218
0,003	0,0015	1,500	0,000	7,107	7,107	0,00375	7,199
3) t = 37°:							
0,100	0,050	1,050	— 1,279	5,502	6,781	0,1025	(7,275)
»	»	1,300	— 0,368	6,390	6,758	0,1150	7,282

Die unvollständige 2. Dissoziationskonstante der Phosphorsäure, K″.

Tabelle 67 (Fortsetzung).

Die unvollständige 2. Dissoziationskonstante der Phosphorsäure, K″.
3) t = 37°:

c_{Na}	c_P	N	$\log \frac{[HPO_4^{--}]}{[H_2PO_4^-]}$	pA_H	pK″	μ	$pK'' + 3A\sqrt{\mu}$
0,100	0,050	1,500	0,000	6,753	6,753	0,1250	7,300
»	»	1,700	0,368	7,127	6,759	0,1350	7,328
»	»	1,950	1,279	8,025	6,746	0,1475	(7,339)
0,030	0,015	1,500	0,000	6,906	6,906	0,0375	7,206
0,010	0,005	1,300	— 0,368	6,650	7,018	0,0115	7,183
»	»	1,500	0,000	7,010	7,010	0,0125	7,183
»	»	1,700	0,368	7,376	7,008	0,0135	7,187
0,003	0,0015	1,500	0,000	7,068	7,068	0,00375	7,162

B eine Konstante. Man gelangt zu dieser Formel, wenn man für die Aktivitätskoeffizienten $f_{H_2PO_4^-}$ und $f_{HPO_4^{--}}$ der primären und der sekundären Phosphationen die folgenden Ausdrücke annimmt:

$$pf_{H_2PO_4^-} = A\sqrt{\mu} - B_1\mu, \qquad \text{(VI, 22)}$$

$$pf_{HPO_4^{--}} = 4A\sqrt{\mu} - B_2\mu, \qquad \text{(VI, 23)}$$

diese Ausdrücke in die Formel:

$$pK'' = pK_0'' + pf_{H_2PO_4^-} - pf_{HPO_4^{--}} \qquad \text{(VI, 24)}$$

einführt und $B_2 - B_1 = B$ setzt.

In der 7. Kolumne der Tabelle 67 stehen die Ionenstärken μ der Lösungen nach folgender Formel berechnet:

$$\mu = c_{Na}\, 0{,}5\, (N + 1). \qquad \text{(VI, 25)}$$

In der 8. Kolumne sind die Werte von $pK'' + 3A\sqrt{\mu}$ angegeben. Diejenige Werte von $pK'' + 3A\sqrt{\mu}$, für welche N kleiner als 1,1 oder grösser als 1,9 ist, sind eingeklammert und bei den folgenden Berechnungen nicht berücksichtigt. Wir nehmen an, dass sie weniger genau als die anderen Werte sind (Unsicherheit in der Bestimmung von $[HPO_4^{--}]/[H_2PO_4^-]$).

Die Werte von $pK'' + 3A\sqrt{\mu}$ sind in Figur 13 gegen μ als Abscisse eingezeichnet, und für jede Temperatur ist die Gerade gezogen, die so gut wie möglich durch die eingezeichneten Punkte geht. Die Schnittpunkte dieser Linien mit der Ordinatenachse geben uns die Werte von pK_0'' und ihre Richtungskoeffizienten die Werte von B.

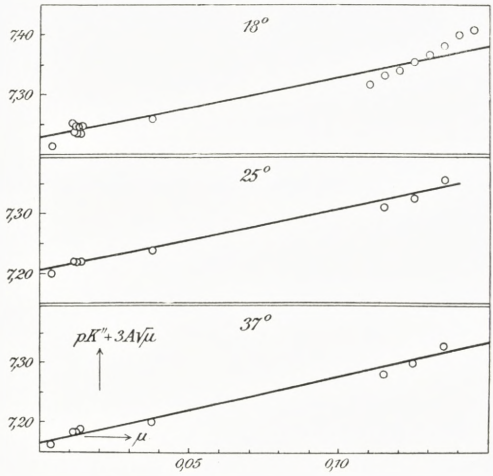


Fig. 13. Werte von $pK'' + 3A\sqrt{\mu}$ in ihrer Abhängigkeit von der Ionenstärke μ (K'' = unvollständige 2. Dissoziationskonstante der Phosphorsäure).

3. In dieser Weise wurden folgende Werte für die vollständige 2. Dissoziationskonstante der Phosphorsäure gefunden:

t	18°	25°	37°
pK_0''	7,227	7,207	7,165

oder bei t° C:

$$pK_0'' = 7{,}228 - (t - 18)\, 0{,}0033. \qquad \text{(VI, 26)}$$

Wir halten diese Werte bis auf eine Einheit in der 2. Decimale für richtig.

4. Für die unvollständige 2. Dissoziationskonstante wurden folgende Formeln erhalten:

$$\left.\begin{aligned} t = 18°: \quad pK'' &= 7{,}227 - 1{,}497\sqrt{\mu} + 1{,}04\,\mu \\ t = 25°: \quad pK'' &= 7{,}207 - 1{,}512\sqrt{\mu} + 1{,}07\,\mu \\ t = 37°: \quad pK'' &= 7{,}165 - 1{,}545\sqrt{\mu} + 1{,}12\,\mu \end{aligned}\right\} \quad \text{(VI, 27)}$$

(Gültig von $\mu = 0$ bis $\mu =$ etwa 0,1).

Benutzt man zur Darstellung der Abhängigkeit der Dissoziationskonstante von der Ionenkonzentration Formeln, die die Kubikwurzel der Ionennormalität c[1] enthalten, so kommt man zu folgenden Interpolationsformeln:

$$\left.\begin{aligned} t = 18°: \quad pK'' &= 7{,}274 - 0{,}96\sqrt[3]{c} \\ t = 25°: \quad pK'' &= 7{,}252 - 0{,}97\sqrt[3]{c} \\ t = 37°: \quad pK'' &= 7{,}223 - 1{,}00\sqrt[3]{c} \end{aligned}\right\} \quad \text{(VI, 28)}$$

(Gültig von c = 0,003 bis c = etwa 0,1).

Als Interpolationsformeln für das Konzentrationsgebiet 0,003—0,1 normal ziehen wir diese einfachen und bequemen Formeln mit der Kubikwurzel der Ionennormalität denjenigen mit der Quadratwurzel der Ionenstärke und einem linearen Glied vor. Zum Beispiel ist in 0,1 normaler Lösung die von letzteren Formeln geforderte Abhängigkeit von der Ionenstärke nicht vorhanden. Dagegen sind die Kubikwurzelformeln zur extrapolatorischen Bestimmung des Wertes der Konstante bei der Ionenkonzentration Null nicht geeignet.

5. Die Konzentrationskonstante erhalten wir aus der unvollständigen Dissoziationskonstante durch Division durch den Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions. Es gilt also:

$$pK_c'' = pK'' - pf_H. \quad \text{(VI, 29)}$$

[1] c ist in allen diesen Lösungen gleich c_{Na}.

Wir führen nun für pK'' die Ausdrücke (VI, 27) bzw. (VI, 28) ein und benutzen für pf_H die Ausdrücke (IV, 20) bzw. (IV, 23), die früher auf der Grundlage unserer Messungen in salzsäurehaltiger NaCl-Lösung aufgestellt wurden, und erhalten, je nachdem wir mit Quadratwurzel- oder mit Kubikwurzelformeln rechnen, die folgenden Formeln:

$$\left.\begin{array}{l} t = 18°: \quad pK_c'' = 7{,}227 - 1{,}996\sqrt{\mu} + 2{,}36\,\mu \\ t = 25°: \quad pK_c'' = 7{,}207 - 2{,}016\sqrt{\mu} + 2{,}71\,\mu \\ t = 37°: \quad pK_c'' = 7{,}165 - 2{,}060\sqrt{\mu} + 3{,}14\,\mu \end{array}\right\} \quad \text{(VI, 30)}$$

(Gültig von $\mu = 0$ bis $\mu = 0{,}03$)

oder

$$\left.\begin{array}{l} t = 18°: \quad pK_c'' = 7{,}277 - 1{,}13\sqrt[3]{c} + 0{,}185\,c \\ t = 25°: \quad pK_c'' = 7{,}255 - 1{,}13\sqrt[3]{c} + 0{,}178\,c \\ t = 37°: \quad pK_c'' = 7{,}228 - 1{,}14\sqrt[3]{c} + 0{,}158\,c \end{array}\right\} \quad \text{(VI, 31)}$$

(Gültig von $c = 0{,}003$ bis $c = 0{,}1$).

Die Formelsätze (VI, 27) und (VI, 28) für pK'' gelten streng genommen nur in den von uns untersuchten NaCl-haltigen Natriumphosphatlösungen, und die Formelsätze (IV, 20) und (IV, 23) für pf_H nur in den untersuchten salzsäurehaltigen NaCl-Lösungen. Es ist somit nicht ganz exakt diese letzteren Formeln bei der Ableitung der Ausdrücke (VI, 30) und (VI, 31) für pK_c'' in NaCl-haltigen Natriumphosphatlösungen zu verwenden. Wir glauben aber, dass die dadurch in die erhaltenen Formeln eingeführte Unsicherheit nur klein ist. Wenn die Formeln für pK'' und pK_c'' ausserhalb der angegebenen Gültigkeitsgrenzen oder in Anwesenheit anderer Salze angewandt werden, so muss mit einer grösseren Unsicherheit gerechnet werden. Die Formeln werden aber selbst in diesen Fällen eine wertvolle Orientierung geben können.

5. Vergleich mit älteren Bestimmungen.

Die zweite Dissoziationskonstante der Phosphorsäure ist bei 18° von mehreren Forschern nach derselben elektrometrischen Methode bestimmt worden, die wir angewandt haben.

MICHAËLIS und GARMENDIA[1] erhielten für die vollständige Dissoziationskonstante (als Grenzwert von K″ bei unendlicher Verdünnung) $0{,}88 \cdot 10^{-7}$ ($pK''_0 = 7{,}06$). Später berechneten MICHAËLIS und KRÜGER[2] den Wert $K''_0 = 0{,}80 \cdot 10^{-7}$ ($pK''_0 = 7{,}10$). Eine Berechnung von PRIDEAUX und WARD[3], die teils auf eigenen, teils auf MICHAËLIS's Messungen basiert, gab im Mittel $K''_0 = 6{,}86 \cdot 10^{-8}$ ($pK''_0 = 7{,}16$). Endlich hat COHN[4] aus MICHAËLIS's und SÖRENSENS Messungen den Wert $K''_0 = 0{,}69 \cdot 10^{-7}$ ($pK''_0 = 7{,}16$) berechnet[5]. Um alle diese Werte mit den unsrigen vergleichbar zu machen, muss man zu ihnen 0,03 addieren. Bei ihrer Berechnung wurden nämlich p_H-Werte und nicht pA_H-Werte angewandt, d. h. alle diese Forscher haben $E_0 = 0{,}3380$ gesetzt, während wir mit $E_0 = 0{,}3360$ gerechnet haben. Unten sind die korrigierten Werte mit den unsrigen zusammengestellt:

		pK''_0 bei 18° (für $E_0 = 0{,}3360$)
MICHAËLIS und GARMENDIA	1914	7,09
MICHAËLIS und KRÜGER ..	1921	7,13
PRIDEAUX und WARD.....	1924	7,19
COHN	1927	7,19
BJERRUM und UNMACK	1928	7,227

[1] L. MICHAËLIS und T. GARMENDIA, Biochem. Zeitschr. **67** (1914), 431.
[2] L. MICHAËLIS und R. KRÜGER, Biochem. Zeitschr. **119** (1921), 307.
[3] E. B. R. PRIDEAUX und A. T. WARD, Journ. Chem. Soc. **125**, I. (1924), 425.
[4] E. J. COHN, Journ. Amer. Chem. Soc. **49** (1927), 182.
[5] Der Wert von E. BLANC (Journ. chim. phys. **18** (1920), 28) ist nicht mit angeführt, da er nach einer unrichtigen Formel berechnet ist.

Für die unvollständige Dissoziationskonstante K″ gibt Cohn den folgenden Ausdruck (wir haben 0,03 addiert um von p_H auf $-\log A_H$-Werte umzurechnen):

$$pK'' = 7{,}19 - \frac{1{,}5\sqrt{\mu}}{1+1{,}5\sqrt{\mu}} + K_s\mu. \qquad (VI, 32)$$

Hier ist μ die Ionenstärke, und K_s ist eine von dem Neutralisationsgrad N (= Mol NaOH pro Mol H_3PO_4) der Phosphorsäure abhängige Konstante:

N	1,125	1,333	1,500	1,667	1,750	1,833	1,900
K_s	0,12	0,07	0,03	−0,05	−0,11	−0,18	−0,25

Unser Ausdruck für die unvollständige Dissoziationskonstante ist dagegen:

$$pK'' = 7{,}227 - 1{,}497\sqrt{\mu} + 1{,}04\,\mu \text{ (bei } 18°). \qquad (VI, 33)$$

Cohns Ausdruck ist auf seinen eigenen Messungen in konzentrierten Lösungen (bis $\mu = 2{,}8$) basiert. Es ist in so konzentrierten Lösungen notwendig, die Abhängigkeit von K″ nicht nur von μ sondern auch von N zu berücksichtigen. Bei unseren Messungen, die sich höchstens bis $\mu = 0{,}1475$ erstrecken, haben wir es nicht notwendig gefunden, die Abhängigkeit von K″ von N zu berücksichtigen. Sobald andere Salze als NaH_2PO_4 und Na_2HPO_4 vorhanden sind, ist diese Berücksichtigung kaum auszuwerten.

In Tabelle 68 haben wir für einige abgerundete Werte der Ionenstärke die Werte von pK″, die sich nach unserer und nach Cohns Formel ergeben, zusammengestellt.

Tabelle 68.

Vergleich zwischen Cohns und Bjerrum und Unmacks Formeln für die unvollständige 2. Dissoziationskonstante der Phosphorsäure. t = 18°.

μ		0,00	0,01	0,03	0,1
pK″ (Bj. u. U.)		7,23	7,09	7,00	6,86
pK″ (Cohn)	N = 1,1	7,19	7,06	6,99	6,88
	N = 1,5	7,19	7,06	6,99	6,87
	N = 1,9	7,19	7,06	6,98	6,84

Wie man sieht, sind die Unterschiede zwischen den Formeln für Lösungen mit $\mu \leq 0{,}1$ nur klein.

Angaben über p_H-Werte in Mischungen von primärem und sekundärem Phosphat, die zur Berechnung einer Dissoziationskonstante nicht angewandt worden sind, findet man an vielen Stellen[1]. Wir werden jedoch auf solche Daten nicht näher eingehen.

In einer Arbeit vom Jahre 1909 haben Abbott und Bray[2] aus der Verteilung von Ammoniak zwischen einer wässerigen Lösung von $NaNH_4HPO_4$ und Chloroform die 2. Dissoziationskonstante der Phosphorsäure zu $1{,}95 \cdot 10^{-7}$ ($pK_0'' = 6{,}71$) bei 18° berechnet. Dieser Wert stimmt gar nicht mit dem von uns gefundenen Wert ($pK_0'' = 7{,}227$) überein. Abbott und Bray berechneten aber auch die Dissoziationsgrade der Salze aus Leitfähigkeitsmessungen, einem Verfahren, das jetzt als unrichtig erkannt worden ist. Sie geben mit der Bezeichnung »approximate values« auch Werte für die Konstante an, bei deren Berechnung sie mit vollständiger Dissoziation der Salze gerechnet haben. Eine nähere Betrachtung lehrt, dass es erlaubt ist, diese Werte als Bestimmungen der Konzentrationskonstante K_c'' zu betrachten.

Tabelle 69.

Die 2. Dissoziationskonstante der Phosphorsäure bei 18°.

c_P		0,05	0,1
pK_c''	(Abbott u. Bray)	6,46	6,43
pK_c''	(Bj. u. Unmack)[3]	6,72	6,63
pK''	(— - —)	6,78	6,69
pK_0''	(— - —)	7,23	

[1] S. P. L. Sörensen, Compt. rend. Lab. Carlsberg **8** (1909), 399; E. L. Walbum, Biochem. Zeitschr. **107** (1920), 219; I. M. Kolthoff und F. Tekelenburg, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **46** (1927), 33.

[2] G. A. Abbott und W. C. Bray, Journ. Amer. Chem. Soc. **31** (1909), 729.

[3] Berechnet nach Gleichung (VI, 31) für eine Ionennormalität $c = 2\,c_P$.

In der Tabelle 69 sind die von Abbott und Bray angebenen Werte (»approximate values«) mit den nach unseren Messungen berechneten Werten der Konzentrationskonstante zusammengestellt. Zum Vergleich sind auch unsere Bestimmungen der unvollständigen Konstante und der vollständigen Konstante mit angeführt. Die Tabelle zeigt, dass Abbott und Bray's Resultate auch in dieser Weise interpretiert sich mit unseren Messungen nicht vertragen.

6. Die dritte Dissoziationskonstante der Phosphorsäure.

1. Zur Bestimmung der dritten Dissoziationskonstante der Phosphorsäure wurden diejenige Messungen herangezogen, bei welchen der Neutralisationsgrad N der Phosphorsäure grösser als 2 war (Mischungen von sekundärem Phosphat mit Natriumhydroxyd). In Tabelle 70 sind die Daten der Berechnungen zusammengestellt.

Die Bedeutung der drei ersten Kolumnen c_{Na}, c_P, N ist dieselbe wie in Tabelle 66. In Kolumne 4 ist der Wert der OH^--Konzentration angegeben (entnommen aus den Tabellen 54—65). Die Werte von log ($[PO_4^{---}]/[HPO_4^{--}]$) in der 5. Kolumne wurden nach der Formel

$$\log \frac{[PO_4^{---}]}{[HPO_4^{--}]} = \log \frac{c_P\,(N-2) - c_{OH}}{c_P\,(3-N) + c_{OH}} \qquad \text{(VI, 34)}$$

berechnet. Bei der Ableitung dieser Formel wurden die Konzentrationen von H_3PO_4 und $H_2PO_4^-$ vernachlässigt, was wegen ihrer Kleinheit erlaubt ist. Für die stark verdünnte Lösung mit $c_{Na} = 0{,}003$ und $N = 3$ ist die berechnete OH^--Konzentration unmöglich gross, und es ist deshalb nicht möglich einen Wert von log ($[PO_4^{---}]/[HPO_4^{--}]$) zu berechnen. Die angegebenen Werte dieser Grösse für die Lösungen

mit $c_{Na} = 0{,}003$ und $N = 2{,}333$, bzw. $c_{Na} = 0{,}01$ und $N = 3$ sind wegen der Unsicherheit in der Bestimmung der OH^--Konzentration wenig zuverlässig und sind deshalb ebenso wie die aus ihnen berechneten Konstanten eingeklammert. Die Werte von pK''' in der 7. Kolumne wurden nach folgender Formel berechnet

$$pK''' = -\log \frac{[PO_4^{---}]}{[HPO_4^{--}]} + pA_H. \qquad \text{(VI, 35)}$$

K''' ist somit die unvollständige dritte Dissoziationskonstante der Phosphorsäure, definiert durch

$$K''' = \frac{[PO_4^{---}] \cdot A_H}{[HPO_4^{--}]}. \qquad \text{(VI, 36)}$$

2. Für die Änderung der unvollständigen 3. Dissoziationskonstante K''' mit der Ionenstärke nehmen wir folgende Formel an:

$$pK''' = pK_0''' - 5\,A\sqrt{\mu} + B\,\mu. \qquad \text{(VI, 37)}$$

K_0''' ist die vollständige 3. Dissoziationskonstante, A die auf Seite 71 definierte DEBYE-HÜCKEL'sche Konstante und B eine spezifische Konstante. Man gelangt zu dieser Formel, wenn man für die Aktivitätskoeffizienten $f_{HPO_4^{--}}$ und $f_{PO_4^{---}}$ der sekundären und der tertiären Phosphationen die folgenden Formeln annimmt:

$$pf_{HPO_4^{--}} = 4\,A\sqrt{\mu} - B_2\,\mu, \qquad \text{(VI, 38)}$$

$$pf_{PO_4^{---}} = 9\,A\sqrt{\mu} - B_3\,\mu, \qquad \text{(VI, 39)}$$

diese Ausdrücke in die Formel

$$pK''' = pK_0''' + pf_{HPO_4^{--}} - pf_{PO_4^{---}} \qquad \text{(VI, 40)}$$

einführt und $B_3 - B_2 = B$ setzt.

Tabelle 70.

Die unvollständige 3. Dissoziationskonstante der Phosphorsäure, K‴.

c_{Na}	c_P	N	c_{OH}	$\log \frac{[PO_4^{---}]}{[HPO_4^{--}]}$	pA_H	pK‴	μ	pK‴ $+ 5A\sqrt{\mu}$
1) t = 18°:								
0,100	0,04286	2,333	0,00206	— 0,399	11,425	11,824	0,1673	12,844
»	0,04000	2,500	0,00366	— 0,161	11,674	11,835	0,1727	12,873
»	0,03333	3,000	0,01050	0,337	12,132	11,795	0,1790	12,850
0,030	0,01286	2,333	0,00181	— 0,624	11,409	12,033	0,0478	12,579
»	0,01000	3,000	0,00574	— 0,130	11,910	12,040	0,0485	12,589
0,010	0,00429	2,333	0,00104	— 1,001	11,194	12,195	0,0151	12,502
»	0,00400	2,500	0,00148	— 0,826	11,347	12,173	0,0150	12,480
»	0,00333	3,000	0,00282	(— 0,740)	11,627	(12,367)	0,0143	(12,666)
0,003	0,001286	2,333	0,000357	(— 1,227)	10,750	(11,977)	0,0044	(12,142)
»	0,001000	3,000	0,00108		11,231			
2) t = 25°:								
0,100	0,04286	2,333	0,00267	— 0,430	11,294	11,724	0,1661	12,752
»	0,04000	2,500	0,00457	— 0,202	11,528	11,730	0,1709	12,771
»	0,03333	3,000	0,01178	0,262	11,939	11,677	0,1764	12,738
0,030	0,01286	2,333	0,00209	— 0,685	11,230	11,915	0,0473	12,464
»	0,01000	3,000	0,00615	— 0,203	11,697	11,900	0,0477	12,449
0,010	0,00429	2,333	0,00110	— 1,079	10,976	12,055	0,0150	12,362
»	0,00400	2,500	0,00154	— 0,896	11,122	12,018	0,0149	12,325
»	0,00333	3,000	0,00288	(— 0,806)	11,393	(12,199)	0,0142	(12,299)
0,003	0,001286	2,333	0,000372	(— 1,334)	10,528	(11,862)	0,0044	(12,028)
»	0,001000	3,000	0,00104		10,971			
3) t = 37°:								
0,100	0,04286	2,333	0,00407	— 0,504	11,085	11,589	0,1633	12,639
»	0,04000	2,500	0,00665	— 0,300	11,298	11,598	0,1667	12,649
»	0,03333	3,000	0,01469	0,103	11,641	11,538	0,1706	12,601
0,030	0,01286	2,333	0,00262	— 0,826	10,937	11,763	0,0462	12,317
»	0,01000	3,000	0,00715	— 0,400	11,371	11,771	0,0457	12,322
0,010	0,00429	2,333	0,00124	— 1,334	10,639	11,973	0,0147	12,285
»	0,00400	2,500	0,00163	— 0,992	10,759	11,751	0,0147	12,060
»	0,00333	3,000	0,00315	(— 1,243)	11,046	(12,289)	0,0137	(12,590)
0,003	0,001286	2,333	0,000380	(— 1,402)	10,150	(11,552)	0,0044	(11,722)
»	0,001000	3,000	0,001062		10,595			

Um die Werte von pK'''_0 und B zu bestimmen haben wir die Werte von $pK''' + 5A\sqrt{\mu}$ gegen die Ionenstärke μ als Abscisse eingezeichnet und für jede Temperatur eine Gerade gezogen, die so gut wie möglich durch die einge-

zeichneten Punkte geht (Fig. 14). Die Schnittpunkte dieser Linien mit der Ordinatenachse geben uns die Werte von pK_0''' und ihre Richtungskoeffizienten die Werte von B. Die angewandten Werte von μ und von $pK''' + 5A\sqrt{\mu}$ sind in der 8. und der 9. Kolumne der Tabelle angegeben. Zur

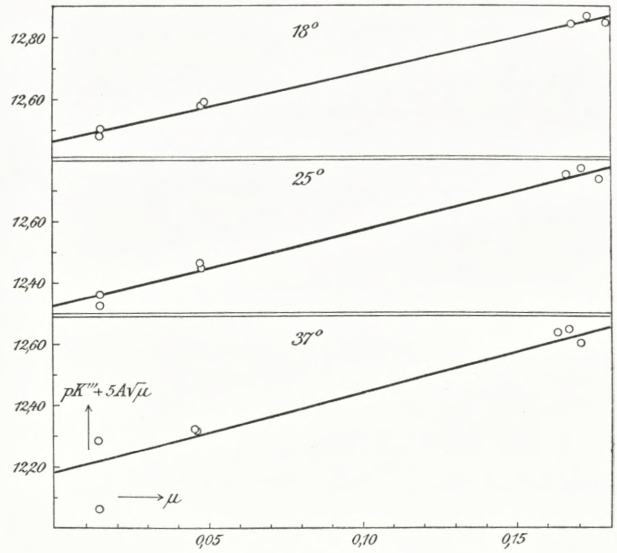


Fig. 14. Werte von $pK''' + 5A\sqrt{\mu}$ in ihrer Abhängigkeit von der Ionenstärke μ (K''' = unvollständige 3. Dissoziationskonstante der Phosphorsäure).

Berechnung von μ kann man die folgende Formel anwenden:

$$\mu = 3\,c_{Na} - 3\,c_P - 2\,c_{OH}. \qquad \text{(VI, 41)}$$

Die eingeklammerten, unsicheren Werte von $pK''' + 5A\sqrt{\mu}$ sind in Fig. 14 nicht eingetragen.

3. In dieser Weise wurden folgende Werte für die vollständige 3. Dissoziationskonstante der Phosphorsäure K_0''' gefunden:

t	18°	25°	37°
pK_0'''	12,465	12,325	12,180

oder bei t°:

$$pK_0''' = 12{,}45 - (t - 18)\,0{,}015. \qquad \text{(VI, 42)}$$

Wir schätzen die Unsicherheit in diesen Werten auf 3 bis 4 Einheiten in der 2. Decimale.

4. Für die unvollständige 3. Dissoziationskonstante wurden folgende Formeln abgeleitet:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{bei } 18°: & pK''' = 12{,}465 - 2{,}495\sqrt{\mu} + 2{,}25\,\mu \\ \text{bei } 25°: & pK''' = 12{,}325 - 2{,}520\sqrt{\mu} + 2{,}42\,\mu \\ \text{bei } 37°: & pK''' = 12{,}180 - 2{,}575\sqrt{\mu} + 2{,}63\,\mu \end{array}\right\} \qquad \text{(VI, 43)}$$

(gültig von $\mu = 0$ bis $\mu = 0{,}17$).

Benutzt man zur Darstellung der Abhängigkeit der Dissoziationskonstante von der Ionenkonzentration Formeln, die die Kubikwurzel aus der Ionennormalität c[1] enthalten, so kommt man zu folgenden Interpolationsformeln:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{bei } 18°: & pK''' = 12{,}502 - 1{,}48\sqrt[3]{c} \\ \text{bei } 25°: & pK''' = 12{,}313 - 1{,}30\sqrt[3]{c} \\ \text{bei } 37°: & pK''' = 12{,}150 - 1{,}26\sqrt[3]{c} \end{array}\right\} \qquad \text{(VI, 44)}$$

(gültig von $c = 0{,}003$ bis $c = 0{,}1$).

Als Interpolationsformeln für das Konzentrationsgebiet 0,003 — 0,1 normal sind die Formeln mit der Kubikwurzel aus der Ionennormalität den Formeln mit der Quadratwurzel aus der Ionenstärke vorzuziehen. Sie sind bequemer anzuwenden und schliessen sich wenigstens ebenso gut an die Messungen an. Dagegen sind sie natürlicherweise zur extrapolatorischen Bestimmung des Wertes der Konstante bei der Ionenkonzentration Null den anderen unterlegen.

5. Die 3. Konzentrationsdissoziationskonstante erhalten wir aus der unvollständigen Konstante durch Division durch den Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions. Es gilt also

[1] c ist in allen diesen Lösungen gleich c_{Na}.

$$pK_c''' = pK''' - pf_H. \qquad \text{(VI, 45)}$$

Benutzen wir für pK''' die Ausdrücke (VI, 43) bzw. (VI, 44) und für pf_H die Ausdrücke (IV, 20) bzw. (IV, 23), so erhalten wir, je nachdem wir mit Quadratwurzel- oder mit Kubikwurzelformeln rechnen, die folgenden Formeln:

$$\left.\begin{aligned} t = 18°: \quad pK_c''' &= 12{,}465 - 2{,}994\sqrt{\mu} + 3{,}57\,\mu \\ t = 25°: \quad pK_c''' &= 12{,}325 - 3{,}024\sqrt{\mu} + 4{,}06\,\mu \\ t = 37°: \quad pK_c''' &= 12{,}180 - 3{,}090\sqrt{\mu} + 4{,}65\,\mu \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VI, 46)}$$

(Gültig von $\mu = 0$ bis $\mu = 0{,}03$)

oder

$$\left.\begin{aligned} t = 18°: \quad pK_c''' &= 12{,}505 - 1{,}65\sqrt[3]{c} + 0{,}185\,c \\ t = 25°: \quad pK_c''' &= 12{,}316 - 1{,}46\sqrt[3]{c} + 0{,}178\,c \\ t = 37°: \quad pK_c''' &= 12{,}155 - 1{,}40\sqrt[3]{c} + 0{,}158\,c \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VI, 47)}$$

(Gültig von $c = 0{,}003$ bis $c = 0{,}1$).

Die Anwendung der für NaCl-Lösungen abgeleiteten pf_H-Formeln auf Natriumphosphat-Lösungen ist bei der Berechnung der 3. Konzentrationsdissoziationskonstante vielleicht noch unsicherer als bei der Berechnung der 2. Konzentrationsdissoziationskonstante. Wir können aber z. Z. nichts Besseres tun. Wendet man die Formeln für pK''' und pK_c'' ausserhalb der angegebenen Gültigkeitsgrenzen oder in Anwesenheit von anderen als den von uns angewandten Salzen an, so ist die dadurch entstandene Unsicherheit wesentlich grösser als die oben besprochene. Nichts desto weniger ist es jedoch oft wertvoll, sich der durch diese Formeln gegebenen Orientierung bedienen zu können.

7. Vergleich mit älteren Bestimmungen.

Prideaux und Ward[1] haben aus ihren Wasserstoffelektrodenmessungen in 0,02 molaren Phosphatlösungen die

[1] E. B. R. Prideaux und A. T. Ward, Journ. Chem. Soc. **125**, I (1924), 425.

vollständige 3. Dissoziationskonstante berechnet und den Wert $K_0''' = 1{,}15 \cdot 10^{-12}$ ($pK_0''' = 11{,}94$) bei 18° erhalten (Mittelwert aus zwei Messungen). Bei der Berechnung benutzten sie Ionenaktivitätskoeffizienten, die nach den Angaben von Lewis und Randall in ihren Thermodynamics geschätzt waren. Prideaux und Ward's Wert für pK_0''' ist bedeutend kleiner als der von uns gefundene ($pK_0''' = 12{,}465$).

Für die unvollständige Konstante berechneten Prideaux und Ward aus ihren eigenen Messungen und aus den Messungen anderer Forscher die in Tabelle 71 angegebenen Werte.

Tabelle 71.

Die 3. Dissoziationskonstante der Phosphorsäure bei 18°.

c_P	N	pK''' (Prid. u. W.)	Nach Messungen von	pK''' (Bj. u. U.) Kubikwurzelf.	pK''' (Bj. u. U.) Quadratwurzelf.
0,067	2,0	11,58	Sørensen	11,74	11,71
ca. 0,1	2,03—2,33	11,55	Ringer, Salm, Prid.	11,61	11,78
0,02	2,5	11,81	Prid. u. Ward.	11,96	11,92
0,02	3,0	11,70	— —	11,92	11,87
0,075	2,67	11,61	Ringer	11,64	11,78
0,06	3,0	11,28	—	11,66	11,78
0,012	3,0	11,64	Blanc	12,01	11,96

Zum Vergleich haben wir in der Tabelle auch die Werte von pK''' nach unseren Formeln angegeben. Die Übereinstimmung mit unseren Werten ist nicht gut. Zu bemerken ist aber, dass Sørensens Messung bei N = 2 zu einer Berechnung von pK''' wenig geeignet ist, dass die zwei Werte nach Ringers Messungen unter einander schlecht übereinstimmen, und dass die Messung von Blanc[1] eine recht rohe kolorimetrische Messung ist. Eine vereinzelte Bestimmung von Michaëlis und Mizutani[2] gab pK''' = 11,53 bei

[1] E. Blanc, Journ. chim. phys. **18** (1920), 28.

[2] L. Michaëlis und M. Mizutani, Zeitschr. physik. Ch. **116** (1925), 146.

14° in 0,01 molaren Lösung von Natriumphosphat mit N = 2,5. Dieser Wert ist weit niedriger als nach unseren Messungen zu erwarten war.

Abbott und Bray[1] haben die dritte Dissoziationskonstante der Phosphorsäure aus der Verteilung des Ammoniaks zwischen wässerigen Lösungen von $Na_2NH_4PO_4$ und Chloroform zu $K_0''' = 3{,}6 \cdot 10^{-13}$ ($pK_0''' = 12{,}44$) bei 18° bestimmt. Dieser Wert fällt mit dem unsrigen fast zusammen ($pK_0''' = 12{,}465$). Da Abbott und Bray indessen bei ihrer Berechnung die Dissoziationsgrade der Salze aus Leitfähigkeiten in einer Weise, die wir jetzt als unrichtig betrachten, berechneten, darf man ihren Wert nicht ohne weiters annehmen. In ihrer Abhandlung geben sie unter der Bezeichnung »approximate values« einige Zahlenwerte für die 3. Dissoziationskonstante an, die sie unter der Annahme vollständiger Dissoziation der Salze berechnet haben. Diese Werte dürfen wir als Werte der Konzentrationskonstante K_c''' betrachten. In Tabelle 72 sind die entsprechenden pK_c'''-Werte mit den aus unseren Daten berechneten Werten von pK_c''', pK''' und pK_0''' zusammengestellt. Unsere Werte wurden nach den Kubikwurzelformeln (VI, 47) bzw. (VI, 44) berechnet, indem die Ionennormalität der Lösung gleich $2\,c_P$ gesetzt wurde (eine $Na_2NH_4PO_4$-Lösung ist ja nahezu vollständig in $Na_2HPO_4 + NH_3$ hydrolysiert).

Abbott und Bray's Werte für pK_c''' sind bedeutend grösser als unsere Werte.

Abbott und Bray haben auch einige Werte für K''' aus Messungen der Leitfähigkeitszunahme von Na_2HPO_4-Lösungen bei Zusatz eines Überschusses von Ammoniak berechnet. Bei der Berechnung dieser Werte haben sie indessen die

[1] G. A. Abbott und W. C. Bray, Journ. Amer. Chem. Soc. **31** (1909), 729.

Tabelle 72.

Die 3. Dissoziationskonstante der Phosphorsäure bei 18°.

c_P	0,02	0,05	0,1
pK'''_c (Abbott u. Bray)	12,22	12,11	12,14
pK'''_c (Bj. u. U.)	11,95	11,76	11,58
pK''' (Bj. u. U.)	12,00	11,82	11,64
pK'''_0 (Bj. u. U.)		12,465	

Hydrolysenwerte zugrundegelegt, die sie aus ihren Verteilungsversuchen mit $Na_2NH_4PO_4$-Lösungen berechnet hatten. Wie eine nähere Betrachtung lehrt, bedeutet die gefundene Übereinstimmung der berechneten Konstanten mit ihren aus Verteilungsversuchen gefundenen Konstanten in Wirklichkeit nur, dass die Leitfähigkeitszunahme annähernd proportional der Quadratwurzel der Ammoniakkonzentration ist. Diese Gesetzmässigkeit ist zu erwarten, wenn die Hydrolyse von $Na_2NH_4PO_4$ gross (über 90 %) ist. Aus der Übereinstimmung kann deshalb nur geschlossen werden, dass dies der Fall ist. Abbott und Bray's Leitfähigkeitsmessungen von Na_2HPO_4-Lösungen mit zugesetztem Überschuss von Ammoniak geben deshalb keine neue, unabhängige Bestimmung der 3. Dissoziationskonstante.

8. Die Aktivitätskoeffizienten der Phosphationen.

1. Aus den entwickelten Formeln für die unvollständigen Dissoziationskonstanten der Phosphorsäure kann man Formeln für die Aktivitätskoeffizienten der drei Phosphationen $H_2PO_4^-$, HPO_4^{--} und PO_4^{---} ableiten, wenn man annehmen darf, dass der Aktivitätskoeffizient der undissoziierten Phosphorsäure H_3PO_4 gleich eins gesetzt werden kann. Diese letzte Annahme repräsentiert natürlich nur eine Annäherung. Sollte es später gelingen den Aktivitätskoeffizienten von H_3PO_4 zu messen, so wird es leicht

sein, die unten angegebenen pf-Werte durch Addition von $pf_{H_3PO_4}$ hierfür zu korrigieren.

Es gelten folgende Formeln:

$$pf_{H_2PO_4^-} - pf_{H_3PO_4} = pK_0' - pK' \qquad \text{(VI, 49)}$$

$$pf_{HPO_4^{--}} - pf_{H_2PO_4^-} = pK_0'' - pK'' \qquad \text{(VI, 50)}$$

$$pf_{PO_4^{---}} - pf_{HPO_4^{--}} = pK_0''' - pK'''. \qquad \text{(VI, 51)}$$

Setzen wir

$$f_{H_3PO_4} = 1, \text{ also } pf_{H_3PO_4} = 0, \qquad \text{(VI, 52)}$$

so erhalten wir, je nachdem wir für die Dissoziationskonstanten die früher aufgestellten Quadratwurzel- oder die Kubikwurzelformeln einführen:

	$pf_{H_2PO_4^-}$	$pf_{HPO_4^{--}}$	$pf_{PO_4^{---}}$
18°:	$0{,}499\sqrt{\mu} + 0{,}34\,\mu$;	$1{,}996\sqrt{\mu} - 0{,}70\,\mu$;	$4{,}491\sqrt{\mu} - 2{,}95\,\mu$
25°:	$0{,}504\sqrt{\mu} + 0{,}43\,\mu$;	$2{,}016\sqrt{\mu} - 0{,}64\,\mu$;	$4{,}536\sqrt{\mu} - 3{,}06\,\mu$
37°:	$0{,}515\sqrt{\mu} + 0{,}54\,\mu$;	$2{,}060\sqrt{\mu} - 0{,}58\,\mu$;	$4{,}635\sqrt{\mu} - 3{,}21\,\mu$

(VI, 53)

(aufgestellt für $0 < \mu < 0{,}1 - 0{,}2$)

oder

	$pf_{H_2PO_4^-}$	$pf_{HPO_4^{--}}$	$pf_{PO_4^{---}}$
18°:	$0{,}52\sqrt[3]{c} - 0{,}055$	$1{,}48\sqrt[3]{c} - 0{,}102$	$2{,}96\sqrt[3]{c} - 0{,}139$
25°:	$0{,}59\sqrt[3]{c} - 0{,}078$	$1{,}56\sqrt[3]{c} - 0{,}123$	$2{,}86\sqrt[3]{c} - 0{,}111$
37°:	$0{,}68\sqrt[3]{c} - 0{,}099$	$1{,}68\sqrt[3]{c} - 0{,}157$	$2{,}94\sqrt[3]{c} - 0{,}127$

(VI, 54)

(aufgestellt für $0{,}003 < c < 0{,}1$).

Diese Formeln gelten nur bei ziemlich kleinen Konzentrationen einigermassen genau ($0 < \mu < 0{,}03$, $0{,}003 < c < 0{,}1$). Sie sind auf der Grundlage von Messungen in Lösungen, die von Metallionen nur Natriumionen enthielten, aufgestellt. Wendet man die Formeln auf Lösungen mit anderen Kationen an, so bedeutet dies eine vergrösserte Unsicherheit. Die gemessenen Lösungen haben verschiedene Anionen

enthalten ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{--}, PO_4^{---}, Cl^-, OH^-) und es ist nicht möglich bestimmte Anionen anzugeben, für welche die Formeln am besten sind. Es ist ja aber glücklicherweise so, dass die spezifischen Ioneneigenschaften (abgesehen von der Valenz) sich nur bei höheren Konzentrationen stark geltend machen.

9. Die Reaktion der Stammlösungen von primärem und von sekundärem Phosphat.

1. Mit Hilfe der jetzt bestimmten Dissoziationskonstanten der Phosphorsäure ist es möglich die H^+-Aktivitäten in reinen Lösungen von primärem und von sekundärem Natriumphosphat zu berechnen und mit den in unseren Stammlösungen von diesen Salzen, B und C, gemessenen H^+-Aktivitäten zu vergleichen.

In einer reinen 0,05 molaren Lösung von NaH_2PO_4 sind die H^+- und OH^--Konzentrationen so klein, dass man setzen darf:

$$[H_3PO_4] = [HPO_4^{--}]. \qquad \text{(VI, 55)}$$

Aus den Definitionsgleichungen für K′ und K″ folgt dann:

$$pA_H = \frac{1}{2}(pK' + pK''). \qquad \text{(VI, 56)}$$

In reiner 0,05 molarer Na_2HPO_4 sind die H^+- und OH^--Konzentrationen so klein, dass man setzen darf:

$$[H_2PO_4^-] = [PO_4^{---}]. \qquad \text{(VI, 57)}$$

Aus den Definitionsgleichungen für K″ und K‴ folgt dann:

$$pA_H = \frac{1}{2}(pK'' + pK'''). \qquad \text{(VI, 58)}$$

In Tabelle 73 sind die in den Stammlösungen B und C gemessenen Werte von pA_H (aus den Tabellen 54, 58 und 62) mit den nach den obigen Gleichungen berechneten Werten zusammengestellt. Die Konstantenwerte in den 0,1 normalen Lösungen wurden nach den Kubikwurzelformeln berechnet. Die Unterschiede zwischen den gemessenen und den berechneten pA_H-Werte sind recht beträchtlich (bis 0,319).

Tabelle 73.

Werte von pA_H in den Stammlösungen B und C.

	18°	25°	37°
Lösung B (0,05 mol. NaH_2PO_4 + 0,05 mol. NaCl):			
gemessen	4,565	4,702	4,577
berechnet	4,381	4,383	4,387
Lösung C (0,05 mol. Na_2HPO_4):			
gemessen	9,260	9,179	9,067
berechnet	9,322	9,256	9,162

2. Diese Unterschiede zwischen gemessenen und berechneten Werten von pA_H bedeuten indessen nur geringfügige Abweichungen in der Zusammensetzung der Stammlösungen.

Aus den bei 18° gemessenen Werten von pA_H lässt sich die genaue Zusammensetzung dieser Lösungen berechnen. Rechnen wir für 18° und 0,1 normale Na^+-Lösungen mit $pf_H = 0{,}056$, $pK' = 1{,}934$, $pK'' = 6{,}829$, $pK''' = 11{,}815$, $pK\ (H_2O) = 14{,}107$ (alle Konstanten berechnet nach den früher aufgestellten Kubikwurzelformeln), so ergeben sich folgende Zusammensetzungen:

Stammlösung B (primäres Phosphat): $[H^+] = 0{,}00003$, $[H_3PO_4] = 0{,}00012$, $[H_2PO_4^-] = 0{,}04961$, $[HPO_4^{--}] = 0{,}00027$.

Stammlösung C (sekundäres Phosphat): $[H_2PO_4^-] = 0{,}00018$, $[HPO_4^{--}] = 0{,}04968$, $[PO_4^{---}] = 0{,}00014$, $[OH^-] = 0{,}00001$.

Aus diesen Zahlen folgt, dass der Neutralisationsgrad

N der Phosphorsäure in B 1,0024 (statt 1,0000) und in C 1,9994 (statt 2,0000) ist. Diese Abweichungen von den theoretischen Werten sind so klein, dass wir von einer Korrektur abgesehen haben. Ihre Geringfügigkeit im Vergleich mit den relativ grossen Abweichungen in pA_H zeigt augenfällig die geringe Pufferwirkung, die für reine Lösungen von primärem und von sekundärem Phosphat charakteristisch ist.

Die Berechnung von Dissoziationskonstanten aus p_H-Messungen in Phosphatlösungen mit Neutralisationsgraden gleich 1 oder 2 (oder in der Nähe von diesen Werten), also in primärem oder in sekundärem Phosphat, muss folglich sehr ungenau sein.

10. Die drei Dissoziationswärmen der Phosphorsäure.

1. Aus der Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstanten der Phosphorsäure kann man die Wärmetönungen bei der Abdissoziierung der drei Wasserstoffionen der Säure berechnen. Wir haben hierzu die folgende Formel:

$$Q = -RT^2 \frac{d\ln K}{dT} = 4{,}57\, T^2 \frac{dpK}{dT}. \qquad (VI, 59)$$

Für dpK/dT in dieser Formel werden wir den Wert von $\Delta pK/\Delta T$ im Temperaturintervall von 18° bis 37° einsetzen und erhalten dann die für eine mittlere Temperatur von $\frac{1}{2}$ (18° + 37°) = 27,5° gültigen Dissoziationswärmen. Die berechneten Werte sind in Tabelle 74 gesammelt. Es sind Werte sowohl für unendlich verdünnte, wie für 0,1 normale Lösungen berechnet worden. Bei der Berechnung der letzteren Werte wurden K_c-Werte, die aus den Kubikwurzelformeln erhalten wurden, angewandt.

Tabelle 74.

Die drei Dissoziationswärmen der Phosphorsäure in grossen Kalorien.

	Berechnet aus dpK_0/dT	Berechnet aus dpK_c/dt	Berechnet aus kalorimetrischen Messungen
Temp.	18°—37°	18°—37°	18°
Ionennormalität	0 norm.	0,1 norm.	etwa 0,1 norm.
Q′	2,43	1,46	1,55
Q″	— 1,35	— 1,11	— 1,47
Q‴	— 6,20	— 5,15	— 4,27

2. Es ist möglich diese Dissoziationswärmen mittels einiger thermochemischer Messungen von Julius Thomsen[1] zu kontrollieren.

Thomsen hat eine Lösung von 1 Mol Phosphorsäure, gelöst in 600 Mol H_2O, (etwa 0,0925 molar) mit einer Lösung von Natriumhydroxyd in Wasser (200 H_2O pro NaOH) neutralisiert und hat dabei mit 1, 2 und 3 Mol NaOH folgende Wärmetönungen erhalten:

14,829 Kal. 27,078 Kal. 34,029 Kal.

Die Wärmetönungen Q_1, Q_2, Q_3, die mit dem ersten, dem zweiten und dem dritten Mol NaOH entwickelt werden, betragen hiernach:

$$Q_1 = 14{,}829, \qquad Q_2 = 12{,}249, \qquad Q_3 = 6{,}951.$$

In der von Thomsen angewandten 0,0925 molaren Phosphorsäurelösung sind 28,5 % der Säure nach folgender Gleichung dissoziiert:

$$H_3PO_4 \rightarrow H^+ + H_2PO_4^-.$$

Bei 18° in 0,025 ionennormaler Lösung ist nämlich $pK_c = 1{,}980$, und daraus berechnet sich der oben genannte Disso-

[1] Julius Thomsen, Termokemiske Undersøgelsers Resultater, København 1905, S. 73.

ziationsgrad. Nach Zusatz von 1 Mol NaOH enthält die Thomsen'sche Lösung praktisch ausschliesslich $Na^+ + H_2PO_4^-$. Nach Zusatz von 2 Mol NaOH enthält die Lösung praktisch nur 2 $Na^+ + HPO_4^{--}$. Dagegen ist das nach Zusatz vom 3. Mol NaOH gebildete tertiäre Phosphat nach folgender Gleichung zu 26,4 % hydrolysiert:

$$PO_4^{---} + H_2O \rightarrow HPO_4^{--} + OH^-.$$

Dieser Hydrolysengrad wurde berechnet aus den Werten $pK''' = 11{,}736$ und $pK(H_2O) = 14{,}099$, die sich für eine 0,139 normale Na^+-haltige Lösung bei 18° nach unseren Kubikwurzelformeln ergeben.

Nennen wir die Neutralisationswärme der NaOH-Lösung mit einer starken, vollständig dissoziierten Säure Q, und bedeuten Q′, Q″ und Q‴ die Dissoziationswärmen der drei Wasserstoffatome der Phosphorsäure, dann haben wir nach den obigen Entwickelungen die folgenden Beziehungen:

$$Q_1 = Q + (1 - 0{,}285)\ Q',$$
$$Q_2 = Q + Q''$$
$$Q_3 = (1 - 0{,}264)\,(Q + Q''').$$

Für Q können wir nach Thomsens Messungen 13,720 setzen (Mittelwert von Messungen mit HCl, HBr, HJ und HNO_3). Die Thomsen'schen Werte für Q_1, Q_2 und Q_3 sind schon mitgeteilt. Führen wir diese ein und berechnen Q′, Q″, Q‴, so erhalten wir die Zahlen, die in der letzten Kolumne der Tabelle 74 mitgeteilt sind.

Diese Werte stimmen sowohl dem Vorzeichen wie der Grössenordnung nach mit den aus der Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstanten berechneten Werten überein. Eine genaue Übereinstimmung ist wegen der Unsicherheit beider Bestimmungsverfahren natürlich nicht zu erwarten.

VII. Messungen in Citratgemischen. Die Dissoziationskonstanten der Citronensäure.

1. Messungen.

1. Die untersuchten Citratlösungen wurden aus den folgenden drei Stammlösungen hergestellt:

Lösung A. Eine 0,1 molare Salzsäure, die in Bezug auf Natriumchlorid 0,1 molar war. Sie wurde aus einer auf Natriumoxalat eingestellten 1 molaren Salzsäure unter Zusatz einer abgewogenen Menge Natriumchlorid (KAHLBAUMS Marke »zur Analyse«) hergestellt.

Lösung B. Eine 0,05 molare Lösung von sekundärem Natriumcitrat, hergestellt aus 0,05 Mol Citronensäure (KAHLBAUMS Marke »SÖRENSEN«), 100 cm^3 1 molarem Natriumhydroxyd (aus gesättigter Natronlauge) und verdünnt auf 1000 cm^3 mit Wasser.

Lösung C. Eine 0,1 molare Lösung von Natriumhydroxyd, hergestellt aus gesättigter Natronlauge nach den Angaben von S. P. L. SÖRENSEN[1].

Die angewandten Präparate wurden nach SÖRENSEN auf Reinheit geprüft.

In allen drei Stammlösungen ist die Na^+-Konzentration 0,1. Die Mischungen wurden bei den Temperaturen 18°, 25°, 37° teils direkt und teils nach Verdünnung zu c_{Na+} = 0,03, 0,01 und 0,003 gemessen.

Die Ionennormalität ist in den meisten Lösungen gleich der Na^+-Konzentration. Nur in den zur Bestimmung der ersten Dissoziationskonstanten angewandten, relativ sauren Mischungen kann die H^+-Konzentration nicht vernach-

[1] S. P. L. SÖRENSEN, Compt. rend. Lab. Carlsberg, 8 (1909), 36.

lässigt werden, und es ist notwendig die Ionennormalität gleich $c_{Na+} + c_H$ zu setzen.

2. Die mit Citratlösungen erhaltenen Resultate sind in den Tabellen 75—86 zusammengestellt. In der ersten Kolumne sind die bei der Herstellung der Citratlösung angewandten Stammlösungen und ihr Volumenverhältnis angegeben. Ob die Mischung unverdünnt oder in einem bestimmten Verhältnis verdünnt angewandt wurde, ist am Kopf der Tabelle angegeben. Hier ist auch die angewandte Temperatur angeführt. In der 2. Kolumne (N) wird der Neutralisationsgrad der Citronensäure (Mol NaOH pro Mol Citronensäure) angegeben. Ein negativer Wert von N bedeutet, dass die Lösung Überschuss an Salzsäure enthält. In der 3. Kolumne (E_{760}) stehen die gemessenen Spannungen in Volt, umgerechnet auf trocknen Wasserstoff von 760 mm. Druck. E in der 4. Kolumne ist das für Flüssigkeitspotentiale korrigierte Kettenpotential. Die Flüssigkeitspotentiale wurden nach den Angaben in Teil III berechnet. Die dabei angewandten Äquivalentleitfähigkeiten sind in Tabelle 74 a zusammengestellt.

Tabelle 74 a.

Äquivalentleitfähigkeiten bei 18°.

Ionennormalität (c_{Na})	0,1	0,03	0,01	0,003
$v_{H_2Ci^-}$	18	22	24	26
$v_{HCi^{--}}$	19	29	34	39
$v_{Ci^{---}}$	21	35	45	51
v_{Cl^-}	55,8	59,2	61,5	63,0
v_{Na+}	36,4	38,9	40,5	41,6
v_{H+}	294	303	307	310
v_{OH^-}	157	163	167	169

Die Äquivalentleitfähigkeiten des sekundären und des tertiären Citrations (HCi^{--}, Ci^{---}) bei 25° wurden aus

WALDENS[1] Leitfähigkeitsmessungen von Na_2HCi und Na_3Ci berechnet, und mit Hilfe von NOYES und JOHNSTONS[2] Messungen von K_3Ci bei 18° und 25° auf 18° umgerechnet. Wegen der grossen Hydrolyse der primären Citrate ist es schwierig aus WALDENS Leitfähigkeitsmessungen von NaH_2Ci die Leitfähigkeit des primären Citrations (H_2Ci^-) zu berechnen. Wir haben vorgezogen diese Grösse unter der Annahme zu berechnen, dass

$$v_{HCi^{--}} - v_{H_2Ci^-} = v_{Ci^{---}} - v_{HCi^{--}}. \qquad \text{(VII, 1)}$$

Die Äquivalentleitfähigkeiten der Chlor-, Natrium-, Wasserstoff- und Hydroxylionen wurden KOHLRAUSCH und HOLBORNS Buch über das Leitvermögen der Elektrolyte 2. Ausgabe 1916 entnommen.

Die endgültigen Werte für die Flüssigkeitspotentiale wurden erst berechnet, nachdem angenäherte Werte für die Konzentrationen des Wasserstoff-, bzw. des Hydroxylions und der verschiedenen Citrationen erhalten worden waren.

Die p_H-Werte der 5. Kolumne der Tabellen sind mit den konventionellen SÖRENSEN-CLARK'schen E_0-Werten berechnet (vgl. Teil IV, S. 82). Bei der Berechnung der pA_H-Werte in der 6. Kolumne wurden unsere eigenen Werte für E_0 angewandt. Die in der 7. Kolumne angegebenen H^+- und OH^--Konzentrationen wurden aus den gemessenen E-Werten nach den Formeln (IV, 24) und (V, 16) berechnet. Diese Konzentrationen sind im Allgemeinen nur angegeben, wenn sie grösser als 1 pro mille der totalen Citratkonzentration und somit von Bedeutung bei der Berechnung der Flüssigkeitspotentiale und namentlich des Zustandes der Citronensäure sind.

[1] P. WALDEN, Zeitschr. physik. Chem, 8 (1891), 433.

[2] A. A. NOYES und J. JOHNSTON, Journ. Amer. Chem. Soc. **31** (1909), 987.

Tabelle 75.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Citratmischung | H_2, Pt
t = 18°. Unverdünnte Mischungen. c_{Na} = 0,1 mol.

Citratmischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
4 A + 3 B	— 0,667	0,4434	0,4428	1,816	1,851	0,0161
1 A + 1 B	0,000	0,4716	0,4716	2,315	2,350	0,00507
9 A + 11 B	0,364	0,4980	0,4982	2,776	2,811	0,00175
3 A + 4 B	0,500	0,5083	0,5085	2,955	2,990	0,00116
1 A + 2 B	1,000	0,5502	0,5502	3,678	3,712	0,00022
1 A + 4 B	1,500	0,5903	0,5899	4,366	4,400	0,00005
B	2,000	0,6299	0,6288	5,040	5,075	0,00001
9 B + 1 C	2,222	0,6478	0,6467	5,350	5,385	
4 B + 1 C	2,500	0,6698	0,6686	5,730	5,764	
7 B + 3 C	2,857	0,7140	0,7128	6,496	6,530	c_{OH}
2 B + 1 C	3,000	0,8618	0,8606	9,057	9,092	0,00001
13 B + 7 C	3,077	0,9998	0,9988	11,452	11,487	0,00238
2 B + 3 C	5,000	1,0688	1,0695	12,678	12,712	0,0400
1 B + 4 C	10,000	1,0816	1,0835	12,920	12,955	0,0698

Tabelle 76.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Citratmischung | H_2, Pt
t = 18°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 3 : 10. c_{Na} = 0,03 mol.

Citratmischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
3 A + 4 B	0,500	0,5168	0,5166	3,095	3,130	0,000819
1 A + 4 B	1,500	0,5974	0,5970	4,489	4,523	0,000033
4 B + 1 C	2,500	0,6820	0,6813	5,950	5,984	0,000001

Tabelle 77.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Citratmischung | H_2, Pt
t = 18°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 1 : 10. c_{Na} = 0,01 mol.

Citratmischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
9 A + 11 B	0,364	0,5209	0,5204	3,161	3,196	0,000686
3 A + 4 B	0,479	0,5269	0,5264	3,265	3,300	0,000538
1 A + 4 B	1,500	0,6036	0,6031	4,594	4,629	0,000025
B	2,000	0,6472	0,6465	5,347	5,381	0,000005
4 B + 1 C	2,500	0,6905	0,6898	6,097	6,132	
7 B + 3 C	2,857	0,7339	0,7333	6,851	6,886	c_{OH}
2 B + 3 C	5,000	1,0158	1,0155	11,742	11,776	0,00397

Tabelle 78.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Citratmischung | H_2, Pt

t = 18°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 3 : 100. c_{Na} = 0,003 mol.

Citrat-mischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
3 A + 4 B	0,500	0,5424	0,5417	3,530	3,565	0,000286
1 A + 4 B	1,500	0,6083	0,6075	4,671	4,705	0,0000206
4 B + 1 C	2,500	0,6973	0,6965	6,213	6,248	0,0000006

Tabelle 79.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Citratmischung | H_2, Pt

t = 25°. Unverdünnte Mischungen. c_{Na} = 0,10 mol.

Citrat-mischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
4 A + 3 B	— 0,667	0,4457	0,4451	1,819	1,846	0,0162
1 A + 1 B	0,000	0,4738	0,4738	2,305	2,332	0,00527
3 A + 4 B	0,500	0,5112	0,5114	2,941	2,968	0,00122
1 A + 2 B	1,000	0,5535	0,5535	3,653	3,680	0,00024
1 A + 4 B	1,500	0,5955	0,5951	4,357	4,384	0,00005
B	2,000	0,6362	0,6351	5,034	5,061	0,00001
9 B + 1 C	2,222	0,6549	0,6537	5,349	5,376	
4 B + 1 C	2,500	0,6780	0,6768	5,739	5,766	
7 B + 3 C	2,857	0,7232	0,7220	6,504	6,531	c_{OH}
2 B + 1 C	3,000	0,8671	0,8659	8,939	8,966	0,00002
13 B + 7 C	3,077	1,0008	0,9997	11,203	11,230	0,00231
2 B + 3 C	5,000	1,0718	1,0726	12,437	12,464	0,0395
1 B + 4 C	10,000	1,0851	1,0870	12,680	12,707	0,0692

Tabelle 80.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Citratmischung | H_2, Pt

t = 25°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 3 : 10. c_{Na} = 0,03 mol.

Citrat-mischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
3 A + 4 B	0,500	0,5200	0,5198	3,083	3,110	0,000857
1 A + 4 B	1,500	0,6032	0,6028	4,487	4,514	0,0000337
4 B + 1 C	2,500	0,6904	0,6897	5,958	5,985	0,0000011

Tabelle 81.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Citratmischung | H_2, Pt
t = 25°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 1 : 10. c_{Na} = 0,01 mol.

Citrat-mischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
3 A + 4 B	0,500	0,5305	0,5300	3,255	3,283	0,000559
1 A + 4 B	1,500	0,6092	0,6086	4,585	4,613	0,0000261
B	2,000	0,6538	0,6531	5,338	5,365	0,0000046
4 B + 1 C	2,500	0,6978	0,6971	6,083	6,110	0,0000008
7 B + 3 C	2,857	0,7435	0,7428	6,856	6,883	0,0000001
						c_{OH}
2 B + 3 C	5,000	1,0175	1,0172	11,499	11,526	0,00389

Tabelle 82.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Citratmischung | H_2, Pt
t = 25°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 3 : 100. c_{Na} = 0,003 mol.

Citrat-mischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
3 A + 4 B	0,500	0,5464	0,5457	3,521	3,548	0,000296
1 A + 4 B	1,500	0,6140	0,6132	4,663	4,690	0,0000213
4 B + 1 C	2,500	0,7066	0,7054	6,223	6,250	0,0000006

Tabelle 83.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Citratmischung | H_2, Pt
t = 37°. Unverdünnte Mischungen. c_{Na} = 0,10 mol.

Citrat-mischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
4 A + 3 B	— 0,667	0,4493	0,4487	1,824	1,842	0,0160
1 A + 1 B	0,000	0,4774	0,4774	2,291	2,309	0,00545
3 A + 4 B	0,500	0,5167	0,5169	2,933	2,951	0,00125
1 A + 2 B	1,000	0,5605	0,5605	3,642	3,660	0,00024
1 A + 4 B	1,500	0,6045	0,6041	4,351	4,369	0,00005
B	2,000	0,6469	0,6457	5,028	5,046	0,00001
9 B + 1 C	2,222	0,6672	0,6660	5,358	5,376	
4 B + 1 C	2,500	0,6921	0,6908	5,761	5,779	
7 B + 3 C	2,857	0,7383	0,7370	6,512	6,530	c_{OH}
2 B + 1 C	3,000	0,8821	0,8808	8,850	8,868	0,00002
13 B + 7 C	3,077	1,0028	1,0016	10,815	10,833	0,00228
2 B + 3 C	5,000	1,0760	1,0767	12,036	12,054	0,0380
1 B + 4 C	10,000	1,0912	1,0931	12,302	12,320	0,0702

Tabelle 84.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Citratmischung | H_2, Pt
t = 37°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 3 : 10. c_{Na} = 0,03 mol.

Citratmischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
3 A + 4 B	0,500	0,5260	0,5257	3,076	3,094	0,000873
1 A + 4 B	1,500	0,6125	0,6120	4,480	4,498	0,0000344
4 B + 1 C	2,500	0,7038	0,7030	5,959	5,977	0,0000011

Tabelle 85.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Citratmischung | H_2, Pt
t = 37°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 1 : 10. c_{Na} = 0,01 mol.

Citratmischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
3 A + 4 B	0,500	0,5372	0,5367	3,255	3,273	0,000564
1 A + 4 B	1,500	0,6193	0,6187	4,589	4,607	0,0000262
B	2,000	0,6659	0,6652	5,345	5,363	0,0000046
4 B + 1 C	2,500	0,7143	0,7136	6,132	6,150	0,0000006
7 B + 3 C	2,857	0,7601	0,7594	6,876	6,894	0,0000001
						c_{OH}
2 B + 3 C	5,000	1,0194	1,0191	11,099	11,117	0,00372

Tabelle 86.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Citratmischung | H_2, Pt
t = 37°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 3 : 100. c_{Na} = 0,003 mol.

Citratmischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
3 A + 4 B	0,500	0,5536	0,5529	3,519	3,537	0,000301
1 A + 4 B	1,500	0,6239	0,6231	4,660	4,678	0,0000220
4 B + 1 C	2,500	0,7228	0,7220	6,268	6,286	0,0000005

2. Die Dissoziationskonstanten der Citronensäure.

1. Bei der Berechnung der Dissoziationskonstanten der Citronensäure wurde folgendes Verfahren angewandt.

Als vorläufiger Wert für das Flüssigkeitspotential wurde der Wert für eine NaCl-Lösung mit derselben Na^+-Konzentration genommen und damit aus den Messungen Werte für pA_H und für c_H oder c_{OH} berechnet. Daraus wurden

(erste Approximation) Werte der drei Dissoziationskonstanten unter der Annahme berechnet, dass in jeder Lösung die Citronensäure nur in zwei Formen vorhanden ist. Nimmt man dies an, so kann man aus dem Mischungsverhältnis und der H^+-Konzentration die Konzentrationen der Citratformen und daraus mit Hilfe von pA_H die unvollständigen Dissoziationskonstanten K', K'' und K''' berechnen.

Mit den durch diese erste Approximation erhaltenen Kenntnissen wurden dann die Berechnungen wiederholt. Zuerst wurden neue, genauere Werte für das Flüssigkeitspotential und für pA_H, c_H und c_{OH} berechnet. Dann wurde K' und K''' unter Berücksichtigung des angenäherten Wertes für K'' bestimmt, darauf wieder K'' mit Hilfe der neuen K' und K'''-Werte und so weiter, bis die bei diesen Berechnungen erhaltenen gleich den angenommenen Werten wurden.

2. Bei diesen Berechnungen wurden folgende Formeln angewandt:

$$[H_3Ci] + [H_2Ci^-] + [HCi^{--}] + [Ci^{---}] = c_{Ci}, \quad \text{(VII, 2)}$$

$$[H_2Ci^-] + 2\,[HCi^{--}] + 3\,[Ci^{---}] = c_{Ci} \cdot N + c_H - c_{OH}, \text{(VII, 3)}$$

$$K' = \frac{[H_2Ci^-]\,A_H}{[H_3Ci]}, \quad \text{(VII, 4)}$$

$$K'' = \frac{[HCi^{--}]\,A_H}{[H_2Ci^-]}, \quad \text{(VII, 5)}$$

$$K''' = \frac{[Ci^{---}]\,A_H}{[HCi^{--}]}. \quad \text{(VII, 6)}$$

c_{Ci} ist die totale molare Konzentration der Citronensäure, N ist der Neutralisationsgrad der Säure (Mol NaOH pro Mol Citronensäure).

Aus den drei Gleichungen (VII, 4), (VII, 5), (VII, 6) berechnen wir die Konzentrationen der drei Citrationen und führen die drei Ausdrücke in (VII, 2) und (VII, 3) ein und erhalten:

$$[H_3Ci] + [H_3Ci]\frac{K'}{A_H} + [H_3Ci]\frac{K'K''}{A_H^2} + [H_3Ci]\frac{K'K''K'''}{A_H^3} = c_{Ci} \quad \text{(VII, 7)}$$

$$\left.\begin{aligned} [H_3Ci]\frac{K'}{A_H} + 2[H_3Ci]\frac{K'K''}{A_H^2} + 3[H_3Ci]\frac{K'K''K'''}{A_H^3} \\ = c_{Ci}N + c_H - c_{OH}. \end{aligned}\right\} \text{(VII, 8)}$$

Wird (VII, 8) durch (VII, 7) dividiert, so erhält man weiter

$$\frac{\frac{K'}{A_H} + 2\frac{K'K''}{A_H^2} + 3\frac{K'K''K'''}{A_H^3}}{1 + \frac{K'}{A_H} + \frac{K'K''}{A_H^2} + \frac{K'K''K'''}{A_H^3}} = N + \frac{c_H - c_{OH}}{c_{Ci}}. \quad \text{(VII, 9)}$$

Bezeichnen wir die rechte Seite dieser Gleichung mit f:

$$f = N + \frac{c_H - c_{OH}}{c_{Ci}}, \quad \text{(VII, 10)}$$

so können wir (VII, 9) in folgender Weise umformen:

$$f + (f-1)\frac{K'}{A_H} + (f-2)\frac{K'K''}{A_H^2} + (f-3)\frac{K'K''K'''}{A_H^3} = 0. \quad \text{(VII, 11)}$$

Wir kennen f und A_H und können somit mittels dieser Gleichung jede der drei Dissoziationskonstanten berechnen, wenn die zwei anderen bekannt sind.

Sobald die Werte einer Dissoziationskonstante bei den vier angewandten Verdünnungen berechnet waren, wurde eine Formel für die Abhängigkeit dieser Konstante von der Ionenkonzentration aufgestellt. Mittels dieser Formel konnten dann ihre Zahlenwerte in Lösungen mit anderen Konzen-

trationen berechnet werden. Diese Werte wurden bei den nachfolgenden Berechnungen der anderen Dissoziationskonstanten angewandt.

Wir haben dabei die Konstanten als Funktionen der Ionenstärke mittels Formeln, die ein Debye-Hückel'sches Quadratwurzelglied und ein lineares Glied mit einer geeignet gewählten Konstante enthalten, ausgedrückt (genau wie bei der Phosphorsäure in Teil VI):

$$pK' = pK'_0 - A\sqrt{\mu} + B'\mu \qquad \text{(VII, 12)}$$

$$pK'' = pK''_0 - 3A\sqrt{\mu} + B''\mu \qquad \text{(VII, 13)}$$

$$pK''' = pK'''_0 - 5A\sqrt{\mu} + B'''\mu \qquad \text{(VII, 14)}$$

(A = 0,499 bei 18°, 0,504 bei 25°, 0,515 bei 37°).

Die Anwendung dieser Formeln ist recht beschwerlich, weil die Ionenstärken für jede Approximationsstufe neu berechnet werden müssen und recht mühsam zu berechnen sind. Wir haben dazu die folgende Formel:

$$\mu = c_{Na} + \frac{c_H}{2} + \frac{c_{Cl}}{2}\left[\frac{K'/A_H + 4K'K''/A_H^2 + 9K'K''K'''/A_H^3}{1 + K'/A_H + K'K''/A_H^2 + K'K''K'''/A_H^3} - N\right]. \qquad \text{(VII, 15)}$$

3. Zur Kontrolle haben wir die Rechnungen mit Kubikwurzelformeln, die die Ionennormalität statt der Ionenstärke enthalten, durchgeführt. Diese Rechnungen sind wesentlich leichter. Wir sind in dieser Weise bis auf einige Einheiten in der 3. Decimale zu denselben Konstantenwerten wie bei der zuerst angewandten Methode gekommen.

4. In den Tabellen 87—89 ist die letzte Stufe unserer Annäherungsrechnungen mitgeteilt. Aus der Übereinstimmung zwischen den angenommenen und den erhaltenen Konstantenformeln ist zu schliessen, dass das Ziel der Annäherungsrechnung erreicht worden ist.

Tabelle 87.

Die Dissoziationskonstanten der Citronensäure bei 18°.

1) Letzte Berechnung der 1. unvollständigen Konstante.

Annahme: $pK'' = 4{,}769 - 1{,}497\sqrt{\mu} + 1{,}24\,\mu$, $pK''' = 6{,}398 - 2{,}495\sqrt{\mu} + 2{,}20\,\mu$.

c_{Na}	c_{Ci}	N	c_H	f	pA_H	μ	pK″ angenom.	pK‴ angenom.	pK′ erhalten	pK′ $+ A\sqrt{\mu}$
0,1	0,02750	0,3636	0,0018	0,4291	2,811	0,1020	4,417	5,826	2,963	3,122
»	0,02857	0,5000	0,0012	0,5425	2,990	0,1017	4,417	5,826	2,966	3,125
0,03	0,00857	0,5000	0,00082	0,5963	3,130	0,03101	4,544	6,027	3,016	3,104
0,01	0,002750	0,3636	0,00069	0,6145	3,196	0,01075	4,626	6,163	3,046	3,100
»	0,002857	0,5000	0,00054	0,6895	3,300	0,01062	4,628	6,165	3,032	3,083
0,003	0,000857	0,5000	0,000286	0,8343	3,565	0,00333	4,686	6,260	3,049	3,078

Resultat: $pK' = 3{,}087 - 0{,}499\sqrt{\mu} + 0{,}40\,\mu$.

2) Letzte Berechnung der 2. unvollständigen Konstante.

Annahme: $pK' = 3{,}087 - 0{,}499\sqrt{\mu} + 0{,}40\,\mu$, $pK''' = 6{,}398 - 2{,}495\sqrt{\mu} + 2{,}20\,\mu$.

c_{Na}	c_{Ci}	N	c_H	f	pA_H	μ	pK′ angenom.	pK‴ angenom.	pK″ erhalten	pK″ $+3A\sqrt{\mu}$
0,1	0,0400	1,5	0,0001	1,503	4,400	0,1218	2,962	5,795	4,398	4,920
0,03	0,0120	1,5	0,00003	1,503	4,523	0,0364	3,007	6,001	4,520	4,806
0,01	0,0040	1,5	0,00003	1,508	4,629	0,01218	3,037	6,151	4,621	4,786
0,003	0,0012	1,5	0,000021	1,518	4,705	0,00367	3,058	6,254	4,682	4,773

Resultat: $pK'' = 4{,}769 - 1{,}497\sqrt{\mu} + 1{,}24\,\mu$.

3) Letzte Berechnung der 3. unvollständigen Konstante.

Annahme: $pK' = 3{,}087 - 0{,}499\sqrt{\mu} + 0{,}40\,\mu$, $pK'' = 4{,}769 - 1{,}497\sqrt{\mu} + 1{,}24\,\mu$.

c_{Na}	c_{Ci}	N = f	pA_H	μ	pK′ angenom.	pK″ angenom.	pK‴ erhalten	pK‴ $+ 5A\sqrt{\mu}$
0,1	0,0450	2,222	5,385	0,1678	2,949	4,363	5,744	6,767
»	0,0400	2,500	5,764	0,1796	2,947	4,357	5,716	6,774
»	0,0350	2,857	6,530	0,1955	2,944	4,349	5,746	6,849
0,03	0,0120	2,500	5,984	0,0543	2,999	4,487	5,944	6,525
0,01	0,0040	2,500	6,132	0,01802	3,027	4,590	6,096	6,430
»	0,0035	2,857	6,886	0,01953	3,025	4,583	6,104	6,453
0,003	0,0012	2,500	6,248	0,00539	3,053	4,667	6,215	6,397

Resultat: $pK''' = 6{,}398 - 2{,}495\sqrt{\mu} + 2{,}20\,\mu$.

Tabelle 88.

Die Dissoziationskonstanten der Citronensäure bei 25°.

1) Letzte Berechnung der 1. unvollständigen Konstante.

Annahme: $pK'' = 4{,}759 - 1{,}512\sqrt{\mu} + 1{,}25\,\mu$, $pK''' = 6{,}400 - 2{,}520\sqrt{\mu} + 2{,}23\,\mu$.

c_{Na}	c_{Ci}	N	c_H	f	pA_H	μ	pK'' angenom.	pK''' angenom.	pK' erhalten	$pK' + A\sqrt{\mu}$
0,1	0,02857	0,5	0,0012	0,5425	2,968	0,1019	4,403	5,822	2,943	3,104
0,03	0,00857	0,5	0,00086	0,6009	3,110	0,03107	4,531	6,026	2,986	3,075
0,01	0,002857	0,5	0,00056	0,6965	3,283	0,01064	4,616	6,164	3,001	3,053
0,003	0,000857	0,5	0,000296	0,8460	3,548	0,00334	4,675	6,261	3,002	3,031

Resultat: $pK' = 3{,}057 - 0{,}504\sqrt{\mu} + 0{,}41\,\mu$.

2) Letzte Berechnung der 2. unvollständigen Konstante.

Annahme: $pK' = 3{,}057 - 0{,}504\sqrt{\mu} + 0{,}41\,\mu$, $pK''' = 6{,}400 - 2{,}520\sqrt{\mu} + 2{,}23\,\mu$.

c_{Na}	c_{Ci}	N	c_H	f	pA_H	μ	pK' angenom.	pK''' angenom.	pK'' erhalten	$pK'' + 3A\sqrt{\mu}$
0,1	0,0400	1,5	0,0001	1,503	4,384	0,1217	2,931	5,790	4,384	4,913
0,03	0,0120	1,5	0,00003	1,503	4,514	0,0364	2,976	5,999	4,513	4,802
0,01	0,0040	1,5	0,00003	1,508	4,613	0,01219	3,006	6,149	4,605	4,772
0,003	0,0012	1,5	0,000021	1,518	4,690	0,00367	3,028	6,254	4,667	4,759

Resultat: $pK'' = 4{,}759 - 1{,}512\sqrt{\mu} + 1{,}25\,\mu$.

3) Letzte Berechnung der 3. unvollständigen Konstante.

Annahme: $pK' = 3{,}057 - 0{,}504\sqrt{\mu} + 0{,}41\,\mu$, $pK'' = 4{,}759 - 1{,}512\sqrt{\mu} + 1{,}25\,\mu$.

c_{Na}	c_{Ci}	N = f	pA_H	μ	pK' angenom.	pK'' angenom.	pK''' erhalten	$pK''' + 5A\sqrt{\mu}$
0,1	0,0450	2,222	5,376	0,1677	2,919	4,348	5,740	6,773
»	0,0400	2,500	5,766	0,1800	2,917	4,342	5,719	6,790
»	0,0350	2,857	6,531	0,1958	2,913	4,332	5,747	6,866
0,03	0,0120	2,500	5,985	0,0544	2,961	4,472	5,947	6,535
0,01	0,0040	2,500	6,110	0,01789	2,996	4,578	6,073	6,411
»	0,0035	2,857	6,883	0,01957	2,994	4,571	6,101	6,455
0,003	0,0012	2,500	6,250	0,00540	3,022	4,654	6,218	6,402

Resultat: $pK''' = 6{,}400 - 2{,}520\sqrt{\mu} + 2{,}23\,\mu$.

Tabelle 89.

Die Dissoziationskonstanten der Citronensäure bei 37°.

1) Letzte Berechnung der 1. unvollständigen Konstante.

Annahme: $pK'' = 4{,}747 - 1{,}545\sqrt{\mu} + 1{,}27\,\mu$, $pK''' = 6{,}424 - 2{,}575\sqrt{\mu} + 2{,}29\,\mu$.

c_{Na}	c_{Ci}	N	c_H	f	pA_H	μ	pK'' angenom.	pK''' angenom.	pK' erhalten	pK' + A $\sqrt{\mu}$
0,1	0,02857	0,5	0,0013	0,5460	2,951	0,1017	4,383	5,836	2,920	3,084
0,03	0,00857	0,5	0,00087	0,6021	3,094	0,03111	4,514	6,042	2,968	3,059
0,01	0,002857	0,5	0,00056	0,6965	3,273	0,01065	4,602	6,169	2,992	3,045
0,003	0,000857	0,5	0,000301	0,8518	3,537	0,00334	4,661	6,283	2,978	3,008

Resultat: $pK' = 3{,}042 - 0{,}515\sqrt{\mu} + 0{,}42\,\mu$.

2) Letzte Berechnung der 2. unvollständigen Konstante.

Annahme: $pK' = 3{,}042 - 0{,}515\sqrt{\mu} + 0{,}42\,\mu$, $pK''' = 6{,}424 - 2{,}575\sqrt{\mu} + 2{,}29\,\mu$.

c_{Na}	c_{Ci}	N	c_H	f	pA_H	μ	pK' angenom.	pK''' angenom.	pK'' erhalten	pK'' +3 A $\sqrt{\mu}$
0,1	0,0400	1,5	0,0001	1,503	4,369	0,1217	2,913	5,804	4,366	4,905
0,03	0,0120	1,5	0,00003	1,503	4,498	0,0364	2,959	6,015	4,494	4,785
0,01	0,0040	1,5	0,00003	1,508	4,607	0,01205	2,995	6,169	4,597	4,767
0,003	0,0012	1,5	0,00022	1,518	4,678	0,00367	3,013	6,275	4,652	4,747

Resultat: $pK'' = 4{,}747 - 1{,}545\sqrt{\mu} + 1{,}27\,\mu$.

3) Letzte Berechnung der 3. unvollständigen Konstante.

Annahme: $pK' = 3{,}042 - 0{,}515\sqrt{\mu} + 0{,}42\,\mu$, $pK'' = 4{,}747 - 1{,}545\sqrt{\mu} + 1{,}27\,\mu$.

c_{Na}	c_{Ci}	N = f	pA_H	μ	pK' angenom.	pK'' angenom.	pK''' erhalten	pK''' + 5 A $\sqrt{\mu}$
0,1	0,0450	2,222	5,376	0,1672	2,901	4,327	5,747	6,800
»	0,0400	2,500	5,779	0,1800	2,900	4,321	5,736	6,828
»	0,0350	2,857	6,530	0,1954	2,896	4,312	5,746	6,884
0,03	0,0120	2,500	5,977	0,05396	2,946	4,458	5,939	6,536
0,01	0,0040	2,500	6,150	0,01803	2,981	4,563	6,117	6,462
»	0,0035	2,857	6,894	0,01951	2,978	4,556	6,112	6,473
0,003	0,0012	2,500	6,286	0,00544	3,006	4,640	6,257	6,448

Resultat: $pK''' = 6{,}424 - 2{,}575\sqrt{\mu} + 2{,}29\,\mu$.

In den Figuren 15—17 haben wir die Werte von $pK' + A\sqrt{\mu}$, $pK'' + 3A\sqrt{\mu}$, $pK''' + 5A\sqrt{\mu}$ (entnommen aus den Ta-

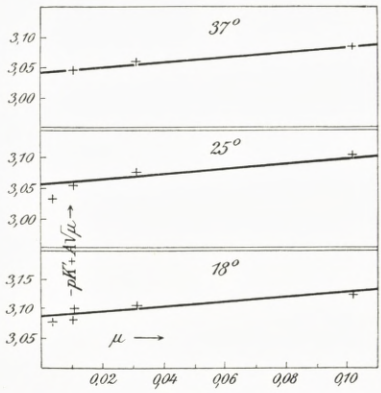


Fig. 15. Werte von $pK' + A\sqrt{\mu}$ in ihrer Abhängigkeit von der Ionenstärke μ (K′ = unvollständige 1. Dissoziationskonstante der Citronensäure).

bellen 87—89) als Funktionen der Ionenstärke eingezeichnet und gerade Linien durch die erhaltenen Punkte gezogen. Die Schnittpunkte dieser Linien mit der Ordinatenachse geben

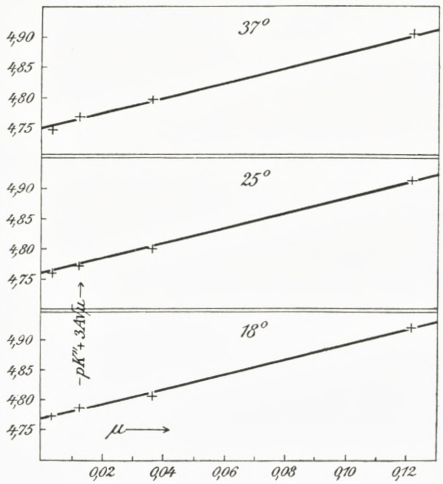


Fig. 16. Werte von $pK'' + 3A\sqrt{\mu}$ in ihrer Abhängigkeit von der Ionenstärke μ (K″ = unvollständige 2. Dissoziationskonstante der Citronensäure).

uns die pK_0-Werte und ihre Neigungen die B-Werte. Aus den Abständen der experimentell bestimmten Punkte von den gezogenen Linien können wir auf die Genauigkeit

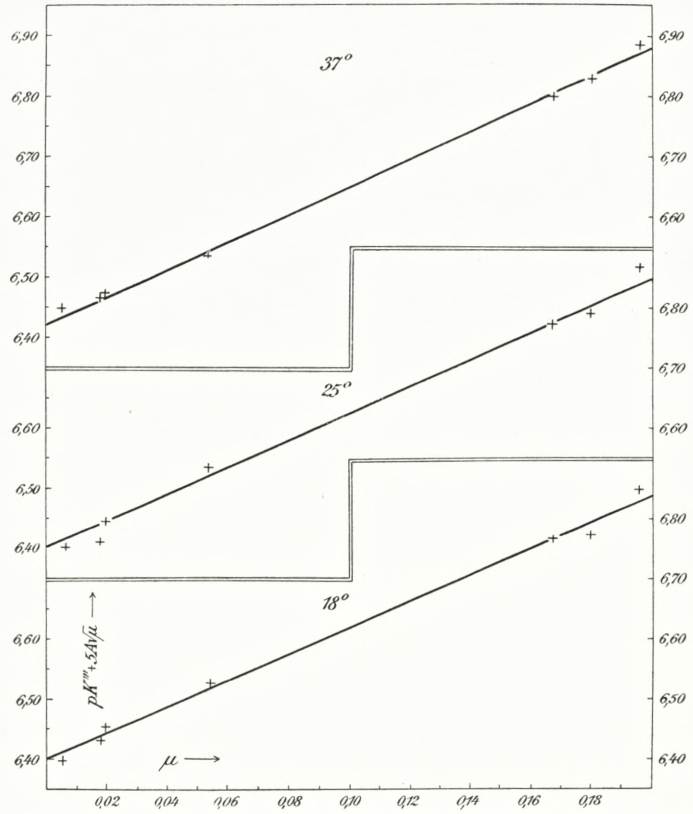


Fig. 17. Werte von $pK''' + 5\,A\sqrt{\mu}$ in ihrer Abhängigkeit von der Ionenstärke μ (K''' = unvollständige 3. Dissoziationskonstante der Citronensäure).

schliessen, mit welcher Formeln wie (VII, 12)—(VII, 14) unsere Messungen reproduzieren können. Es handelt sich im allgemeinen um eine Genauigkeit von 1 bis 2 Einheiten in der 2. Decimale der pK-Werte.

5. Tabelle 90 gibt eine Zusammenstellung der voll-

ständigen Dissoziationskonstanten der Citronensäure, bestimmt als die Grenzwerte von pK bei $\mu = 0$.

Tabelle 90.

pK_0-Werte für Citronensäure (K'_0, K''_0 und K'''_0 sind die 1., 2. und 3. vollständige Dissoziationskonstante).

t	18°	25°	37°
pK'_0	3,087	3,057	3,042
pK''_0	4,769	4,759	4,747
pK'''_0	6,398	6,400	6,424

Die gefundenen Werte für die vollständigen Dissoziationskonstanten können annähernd durch folgende Formeln wiedergeben werden:

$$\left.\begin{aligned} pK'_0 &= 3{,}081 - (t-18)\,0{,}0024 \\ pK''_0 &= 4{,}769 - (t-18)\,0{,}0012 \\ pK'''_0 &= 6{,}395 + (t-18)\,0{,}0014 \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VII, 16)}$$

6. Für die unvollständigen Dissoziationskonstanten sind wir zu folgenden Formeln gekommen:

$$\left.\begin{aligned} t = 18°:\quad pK' &= 3{,}087 - 0{,}499\sqrt{\mu} + 0{,}40\,\mu \\ pK'' &= 4{,}769 - 1{,}497\sqrt{\mu} + 1{,}24\,\mu \\ pK''' &= 6{,}398 - 2{,}495\sqrt{\mu} + 2{,}20\,\mu \\ t = 25°:\quad pK' &= 3{,}057 - 0{,}504\sqrt{\mu} + 0{,}41\,\mu \\ pK'' &= 4{,}759 - 1{,}512\sqrt{\mu} + 1{,}25\,\mu \\ pK''' &= 6{,}400 - 2{,}520\sqrt{\mu} + 2{,}23\,\mu \\ t = 37°:\quad pK' &= 3{,}042 - 0{,}515\sqrt{\mu} + 0{,}42\,\mu \\ pK'' &= 4{,}747 - 1{,}545\sqrt{\mu} + 1{,}27\,\mu \\ pK''' &= 6{,}424 - 2{,}575\sqrt{\mu} + 2.29\,\mu \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VII, 17)}$$

(aufgestellt für $0 < \mu < 0{,}1$—$0{,}2$ in Natriumcitraten).

Wie schon bemerkt, haben wir auch die unvollständigen Dissoziationskonstanten der Citronensäure als Funktionen der Ionennormalität c mittels Kubikwurzelformeln ausgedrückt und dabei folgende Formeln erhalten:

$$\left.\begin{array}{ll} t = 18^\circ & \left\{\begin{array}{l} pK' = 3{,}106 - 0{,}30\sqrt[3]{c} \\ pK'' = 4{,}803 - 0{,}86\sqrt[3]{c} \\ pK''' = 6{,}427 - 1{,}53\sqrt[3]{c} \end{array}\right. \\ t = 25^\circ & \left\{\begin{array}{l} pK' = 3{,}077 - 0{,}30\sqrt[3]{c} \\ pK'' = 4{,}796 - 0{,}88\sqrt[3]{c} \\ pK''' = 6{,}440 - 1{,}55\sqrt[3]{c} \end{array}\right. \\ t = 37^\circ & \left\{\begin{array}{l} pK' = 3{,}060 - 0{,}30\sqrt[3]{c} \\ pK'' = 4{,}788 - 0{,}89\sqrt[3]{c} \\ pK''' = 6{,}457 - 1{,}57\sqrt[3]{c} \end{array}\right. \end{array}\right\} \quad \text{(VII, 18)}$$

(aufgestellt für $0{,}003 < c < 0{,}1$ in Natriumcitraten).

7. Aus den unvollständigen Dissoziationskonstanten kann man die Konzentrationskonstanten durch Division durch den Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions erhalten:

$$pK - pf_H = pK_c. \qquad \text{(VII, 19)}$$

Benutzen wir für pK die Ausdrücke (VII, 10) und für pf_H die Formeln (IV, 20), aufgestellt für $0 < \mu < 0{,}03$ in HCl, KCl und NaCl, so erhalten wir für die Konzentrationsdissoziationskonstanten der Citronensäure folgende Formeln:

$$\left.\begin{array}{ll} t = 18^\circ & \left\{\begin{array}{l} pK'_c = 3{,}087 - 0{,}998\sqrt{\mu} + 1{,}72\,\mu \\ pK''_c = 4{,}769 - 1{,}996\sqrt{\mu} + 2{,}56\,\mu \\ pK'''_c = 6{,}398 - 2{,}994\sqrt{\mu} + 3{,}52\,\mu \end{array}\right. \\ t = 25^\circ & \left\{\begin{array}{l} pK'_c = 3{,}057 - 1{,}008\sqrt{\mu} + 2{,}05\,\mu \\ pK''_c = 4{,}759 - 2{,}016\sqrt{\mu} + 2{,}89\,\mu \\ pK'''_c = 6{,}400 - 3{,}024\sqrt{\mu} + 3{,}87\,\mu \end{array}\right. \\ t = 37^\circ & \left\{\begin{array}{l} pK'_c = 3{,}042 - 1{,}030\sqrt{\mu} + 2{,}44\,\mu \\ pK''_c = 4{,}747 - 2{,}060\sqrt{\mu} + 3{,}29\,\mu \\ pK'''_c = 6{,}424 - 3{,}090\sqrt{\mu} + 4{,}31\,\mu \end{array}\right. \end{array}\right\} \quad \text{(VII, 20)}$$

(Aufgestellt für $0 < \mu < 0{,}03$).

Benutzt man dagegen für pK die Kubikwurzelformeln (VII, 17) und für pf_H die Kubikwurzelausdrücke von (IV, 23), die für NaCl-Lösungen gelten, so erhält man für

die Konzentrationsdissoziationskonstanten der Citronensäure folgenden Formeln:

$$\left.\begin{array}{ll} t = 18^\circ & \left\{\begin{array}{l} pK'_c = 3{,}109 - 0{,}47\sqrt[3]{c} + 0{,}19\,c \\ pK''_c = 4{,}806 - 1{,}03\sqrt[3]{c} + 0{,}19\,c \\ pK'''_c = 6{,}430 - 1{,}70\sqrt[3]{c} + 0{,}19\,c \end{array}\right. \\ t = 25^\circ & \left\{\begin{array}{l} pK'_c = 3{,}080 - 0{,}46\sqrt[3]{c} + 0{,}18\,c \\ pK''_c = 4{,}799 - 1{,}04\sqrt[3]{c} + 0{,}18\,c \\ pK'''_c = 6{,}443 - 1{,}71\sqrt[3]{c} + 0{,}18\,c \end{array}\right. \\ t = 37^\circ & \left\{\begin{array}{l} pK'_c = 3{,}065 - 0{,}44\sqrt[3]{\mu} + 0{,}16\,c \\ pK''_c = 4{,}793 - 1{,}03\sqrt[3]{c} + 0{,}16\,c \\ pK'''_c = 6{,}462 - 1{,}71\sqrt[3]{c} + 0{,}16\,c \end{array}\right. \end{array}\right\} \quad \text{(VII, 21)}$$

(aufgestellt für $0{,}003 < c < 0{,}1$).

3. Vergleich mit älteren Bestimmungen.

1. Die erste Dissoziationskonstante der Citronensäure ist von mehreren älteren Forschern aus der Leitfähigkeit der freien Citronensäure berechnet worden. Ihre Resultate sind in Tabelle 91 mit den unsrigen verglichen.

Tabelle 91.

Werte von pK'_0 aus Leitfähigkeitsmessungen (K'_0 = 1. vollständige Dissoziationskonstante der Citronensäure).

	0°	18°	25°	35°
P. Walden 1892[1]			3,086	
J. Walker 1892[2]			3,097	
Jones und White 1910[3] ..	3,161	3,076	3,070	3,041
Bj. u. U. (elektrometrisch).	3,130[4]	3,087	3,057	3,045

Die Dissoziationskonstanten sind aus der Leitfähigkeit nach Arrhenius berechnet, also ohne Berücksichtigung des Unterschiedes zwischen Ionenleitfähigkeitskoeffizienten

[1] P. Walden, Zeitschr. physik. Chem. **10** (1892), 568.

[2] J. Walker, Journ. Chem. Soc. **61** (1892), 705.

[3] H. C. Jones und White, Amer. Chem. Journ. **44** (1910), 197, Publ. of Carnegie Inst. Nr. 170 (1912).

[4] Extrapoliert.

und Ionenaktivitätskoeffizienten. Auch der mehrsäurige Charakter der Säure ist unberücksichtigt gelassen. Die gefundene Übereinstimmung ist deshalb vollständig genügend.

2. Die 2. und 3. Dissoziationskonstante wurden zum ersten Mal von SMITH[1] aus der Geschwindigkeit, mit welcher Rohrzucker bei 100° von primärem und von sekundärem Natriumcitrat hydrolysiert wird, berechnet. Seine Werte $pK'' = 4{,}495$ und $pK''' = 6{,}155$, bestimmt in $^1/_{64}$ und $^1/_{128}$ molaren Lösungen, sind wahrscheinlich als Konzentrationskonstanten aufzufassen. Für $\mu = 0{,}01$ und 100° berechnet sich aus unseren Formeln (VII, 16 und 17) durch lineare Extrapolation $pK''_c = 4{,}46$, $pK'''_c = 6{,}16$, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit SMITH's Werten.

3. Elektrometrische Bestimmungen der Dissoziationskonstanten der Citronensäure wurden später von vielen Seiten ausgeführt[2]. Wir geben in Tabelle 92 eine Zusammenstellung der erhaltenen Resultate.

Die Angaben der verschiedenen Forscher sind so weit möglich in unsere pA_H-Skala umgerechnet. Deshalb sind die pK-Werte von HASTINGS und VAN SLYKE um 0,02 vergrössert. Diese Forscher legen ihre p_H-Skala fest, indem sie 0,1 molare Salzsäure messen und darin mit $p_H = 1{,}085$ rechnen. Sie messen mit zwischengeschalteter gesättigter KCl-Lösung und setzen keine Korrektur für Flüssigkeitspotentiale ein.

[1] W. A. SMITH, Zeitschr. physik. Chem. **25** (1898), 257.

[2] J. E. ENKLAAR, Zeitschr. physik. Chem. **80** (1912), 623. A. B. HASTINGS und D. D. VAN SLYKE, Journ. Biol. Chem. **53** (1922), 269. Fr. AUERBACH und E. SMOLCZYK, Zeitschr. physik Chem. **110** (1924), 115. H. S. SIMMS, Journ. Physical Chem. **32** (1928), 1128, 1512. C. MORTON, Trans. Faraday Soc. **24** (1928), 14. I. M. KOLTHOFF und WOUTER BOSCH, Recueil Trav. Chim. Pays-Bas, **47** (1928), 558. Ausserdem findet man Angaben über p_H-Werte in Citratgemischen bei S. P. L. SÖRENSEN, Compt. rend. Lab. Carlsberg **8** (1909), 32, L. E. WALBUM, Biochem. Zeitschr. **107** (1920), 219, und I. M. KOLTHOFF und F. TEKELENBURG, Rec. trav. chim. Pays-Bas **46** (1927), 33.

Tabelle 92.

pK-Werte der Citronensäure elektrometrisch bestimmt. K', K'', K''' unvollständige Dissoziationskonstanten, K'_0, K''_0, K'''_0 vollständige Dissoziationskonstanten. Die Werte sind in unsere pA_H-Skala umgerechnet.

	t	c	pK′	pK″	pK‴
Enklaar 1912	18°	bis 0,5 norm.	3,114	—	—
Hastings und v. Slyke 1922	20°	bis 0,14 »	3,10	4,41	5,51
Auerbach u. Smolczyk 1924	20°	bis 0,053 »	2,97	4,58	5,80
			pK'_0	pK''_0	pK'''_0
Morton 1928	30°		3,059	4,593	5,893
Bj. u. U.	30°		3,050	4,754	6,410
Simms 1928	25°		3,10	4,76	6,28
Bj. u. U.	25°		3,057	4,759	6,400
Kolthoff u. Bosch	18°		3,075	4,752	6,407
Bj. u. U.	18°		3,087	4,769	6,398

Für die Kette

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | 0,1 mol. HCl | H_2Pt

haben wir bei 18° 0,3998 und bei 25° 0,4009 gemessen. Hieraus folgt für 20° 0,4001. Rechnet man wie Hastings und van Slyke mit $p_H = 1{,}085$ in 0,1 mol. HCl, so erhält man hieraus $E_0 = 0{,}3371$. Unser E_0-Wert ist um 0,0011 niedriger. Einem 0,0011 kleineren E_0-Wert entsprechen 0,019 höhere p_H und pK-Werte. Auerbach und Smolczyks Werte sind um 0,02 erniedrigt. Diese Forscher rechnen mit dem Bjerrum-Gjaldbäk'schen E_0-Wert 0,3348 statt mit 0,3360. Mortons pK-Werte sind um 0,023 vergrössert. Wir nehmen an, dass er mit dem konventionellen E_0 von Sörensen und Clark gerechnet hat. Dieser E_0-Wert ist bei 30° 0,0014 grösser als der unsrige. Simms Werte sind um 0,02 erhöht. Dieser Forscher legt seine p_H-Skala in ähnlicher Weise wie Hastings und van Slyke fest. Er arbeitet jedoch bei 25° und rechnet mit $p_H = 1{,}075$ in 0,1 mol. Salzsäure.

Daraus berechnet sich sein E_0-Wert zu 0,3374, während wir mit 0,3360 rechnen. Seine p_H- und pK-Werte sind deshalb um 0,02 vergrössert worden. KOLTHOFF und BOSCH's Werte sind nicht korrigiert. Diese Forscher rechnen zwar zuerst mit dem konventionellen SÖRENSEN-CLARK'schen E_0-Wert, korrigieren aber später selbst ihre Werte durch Addition von 0,037. Die von unseren Messungen geforderten Korrektion ist fast genau dieselbe (0,035).

In den älteren Untersuchungen von ENKLAAR, von HASTINGS und VAN SLYKE und von AUERBACH und SMOLCZYK sind nur unvollständige Dissoziationskonstanten (K) berechnet. Wir haben davon abgesehen, diese Werte mit den nach unseren Formeln berechneten zu vergleichen. Sie sind aus Messungen bei recht verschiedenen Ionenkonzentrationen berechnet, und die Änderungen der Konstanten mit der Ionenkonzentration sind bei den Ausrechnungen nicht berücksichtigt. Abgesehen von AUERBACH und SMOLCZYKS pK'-Wert scheinen die anderen Werte mit unseren Messungen verträglich zu sein.

In den drei 1928 publizierten Untersuchungen über die Dissoziationskonstanten der Citronensäure sind dagegen vollständige Dissoziationskonstanten berechnet (K_0). MORTON benutzt bei seinen Berechnungen Ionenaktivitätskoeffizienten, berechnet nach der Formel von DEBYE-HÜCKEL, jedoch ohne die angewandten Ionendurchmesser anzugeben. Die Abweichung zwischen seinen und unseren pK_0''- und pK_0'''-Werten stammen wahrscheinlich von den von ihm angewandten Aktivitätskoeffizienten für HCi^{--}- und Ci^{---}-Ionen. SIMMS berechnet seine pK_0-Werte von pK-Werten in 0,01 molarer Citratlösung ohne und mit 0,0125 bzw. 0,025 mol. $MgCl_2$, indem er zu der Ionenkonzentration Null mit Hilfe von DEBYE-HÜCKEL-Formeln extra-

poliert. Diese Extrapolation muss indessen etwas unsicher sein. Dadurch kann man den Unterschied zwischen seinem pK_0'''-Wert und dem unsrigen erklären. Kolthoff und Bosch nehmen an, dass es erlaubt ist in ihren verdünntesten Lösungen (0,00125 molar) die Ionenaktivitätskoeffizienten nach Debye-Hückels Quadratwurzel-Grenzgesetz zu berechnen. Ihre Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenze der angewandten Methoden mit den unsrigen überein.

Die Abhandlungen von Simms und namentlich von Kolthoff und Bosch enthalten viele Bestimmungen von pK-Werten bei verschiedenen Ionenkonzentrationen und in verschiedenen Salzlösungen. Da diese Messungen indessen nicht unmittelbar mit unseren Messungen vergleichbar sind, sehen wir davon ab, auf sie näher einzugehen.

4. Die Aktivitätskoeffizienten der Citrationen.

1. Aus den Formeln für die unvollständigen Dissoziationskonstanten der Citronensäuren haben wir Formeln für die Aktivitätskoeffizienten (f) der drei Citrationen abgeleitet und zwar unter der Annahme, dass der Aktivitätskoeffizient der undissozierten Citronensäure gleich eins gesetzt wird. Diese letzte Annahme ist natürlich nur eine Annäherung.

Wir haben folgende Beziehungen:

$$pf_{H_2Ci^-} - pf_{H_3Ci} = pK_0' - pK'. \qquad \text{(VII, 22)}$$

$$pf_{HCi^{--}} - pf_{H_2Ci^-} = pK_0'' - pK''. \qquad \text{(VII, 23)}$$

$$pf_{Ci^{---}} - pf_{HCi^{--}} = pK_0''' - pK'''. \qquad \text{(VII, 24)}$$

Setzen wir

$$pf_{H_3Ci} = 0,$$

so erhalten wir, je nachdem die pK-Werte als Funktionen der Ionenstärke μ mittels Quadratwurzelformeln oder als

Funktionen der Ionennormalität c mittels Kubikwurzelformeln ausgedrückt werden:

Tabelle 93.

	$pf_{H_2Ci^-}$	$pf_{HCi^{--}}$	$pf_{Ci^{---}}$
18°:	$0{,}499\sqrt{\mu} - 0{,}40\ \mu$	$1{,}996\sqrt{\mu} - 1{,}64\ \mu$	$4{,}491\sqrt{\mu} - 3{,}84\ \mu$
25°:	$0{,}504\sqrt{\mu} - 0{,}41\ \mu$	$2{,}016\sqrt{\mu} - 1{,}66\ \mu$	$4{,}536\sqrt{\mu} - 3{,}89\ \mu$
37°:	$0{,}515\sqrt{\mu} - 0{,}42\ \mu$	$2{,}060\sqrt{\mu} - 1{,}69\ \mu$	$4{,}635\sqrt{\mu} - 3{,}98\ \mu$

(aufgestellt für $0 < \mu < 0{,}1$ bis 0,2 in Natriumcitratlösung)

oder

Tabelle 93a.

	$pf_{H_2Ci^-}$	$pf_{HCi^{--}}$	$pf_{Ci^{---}}$
18°:	$0{,}30\sqrt[3]{c} - 0{,}019$	$1{,}16\sqrt[3]{c} - 0{,}053$	$2{,}69\sqrt[3]{c} - 0{,}082$
25°:	$0{,}30\sqrt[3]{c} - 0{,}020$	$1{,}18\sqrt[3]{c} - 0{,}057$	$2{,}73\sqrt[3]{c} - 0{,}097$
37°:	$0{,}30\sqrt[3]{c} - 0{,}018$	$1{,}19\sqrt[3]{c} - 0{,}059$	$2{,}76\sqrt[3]{c} - 0{,}092$

(aufgestellt für $0{,}003 < c < 0{,}1$ in Natriumcitratlösung).

Wird später der Aktivitätskoeffizient der undissoziierten Citronensäure in Salzlösungen genau bestimmt, so ist es eine leichte Sache die obigen pf-Werte durch Addition von pf_{H_3Ci} zu korrigieren.

5. Die drei Dissoziationswärmen der Citronensäure.

Die Dissoziationskonstanten der Citronensäure sind nur wenig temperaturempfindlich, und wir können daraus schliessen, dass die Wärmetönungen bei der Abdissoziierung der Wasserstoffionen nur klein sind.

Aus den Daten der Tabelle 90 berechnet man für die Temperaturkoeffizienten der pK_0-Werte der Citronensäure:

$$\frac{dpK_0'}{dT} = -0{,}0024;\ \frac{dpK_0''}{dT} = -0{,}0012;\ \frac{dpK_0'''}{dT} = 0{,}0014 \quad \text{(VII, 25)}$$

(gültig für das Temperaturintervall von 18° bis 37°).

Aus diesen Temperaturkoeffizienten erhält man mittels der Formel

$$Q = -RT^2 \frac{d \ln K}{dT} = 4{,}57\, T^2 \frac{dpK}{dT} \qquad \text{(VII, 26)}$$

folgende Werte für die Dissoziationswärmen (Q_0) der drei Wasserstoffatome der Citronensäure bei unendlich kleiner Ionenkonzentration in grossen Kalorien:

$$Q_0' = -1{,}02; \quad Q_0'' = -0{,}52; \quad Q_0''' = 0{,}60 \qquad \text{(VII, 27)}$$

(gültig für $t = (18 + 37)/2 = 27{,}5°$).

Es erscheint recht unerwartet, dass hiernach die Wärmeentwickelung, die Abnahme der Gesamtenergie, bei der Abdissoziierung des dritten Wasserstoffatoms am grössten ist. Die Abnahme der freien Energie ist ja, unter vergleichbaren Umständen in Bezug auf Konzentrationen, für das dritte Wasserstoffatom am kleinsten ($K_0''' < K_0'' < K_0'$).

VIII. Messungen in Glycinlösungen. Die Dissoziationskonstanten des Glycins.

1. Messungen.

1. Die untersuchten Glycinlösungen wurden aus den folgenden drei Stammlösungen hergestellt:

Lösung A. Eine 0,1 molare Salzsäure, hergestellt aus einer auf Natriumoxalat eingestellten 1 molaren Säure.

Lösung B. Eine 0,1 molare Glycinlösung, die in Bezug auf Natriumchlorid 0,1 molar war. Sie war aus Glycin »Sörensen« und Natriumchlorid »zur Analyse« von Kahlbaum hergestellt.

Lösung C. Eine 0,1 molare Natriumhydroxydlösung, hergestellt aus einem auf 1 molare Salzsäure eingestellten 1 molaren Natriumhydroxyd. Das 1 molare Natriumhydroxyd war aus gesättigter Natronlauge nach Sörensen[1] hergestellt.

[1] S. P. L. Sörensen, Compt. rend. Lab. Carlsberg, **8** (1909), 36.

Alle angewandten Präparate wurden nach SÖRENSEN auf Reinheit geprüft.

In Mischungen von den drei Stammlösungen ist die Ionennormalität c immer 0,1. Dass Salzsäure oder Natriumhydroxyd sich mit Glycin verbinden, ändert ja nicht die Ionenkonzentration. Die Mischungen wurden bei 0°, 18°, 25° und 37° teils unverdünnt und teils nach Verdünnung zu den Ionennormalitäten 0,03, 0,01 und 0,001 gemessen.

2. Die erhaltenen Resultate sind in den Tabellen 95—110 zusammengestellt. In der ersten Kolumne ist das Volumenverhältnis der bei der Herstellung der Lösungen angewandten Stammlösungen angegeben. In der 2. Kolumne ist der Neutralisationsgrad N des Glycins angegeben (in Mol NaOH pro Mol $Cl \cdot NH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$). N ist also gleich Null im salzsauren Glycin, gleich 1 im freien Glycin und gleich 2 im Natriumsalz des Glycins. E_{760} in der 3. Kolumne ist die gemessene Spannung in Volt, auf trocknen Wasserstoff von 760 mm. Druck umgerechnet. E in der 4. Kolumne ist das in Bezug auf die Flüssigkeitspotentiale korrigierte Kettenpotential.

Die Flüssigkeitspotentiale wurden nach den Angaben in Teil III berechnet. Die dabei angewandten Äquivalentleitfähigkeiten sind in Tabelle 94 zusammengestellt.

Tabelle 94.

Äquivalentleitfähigkeiten bei 18°.

Ionennormalität	0,1	0,03	0,01	0,003	0,001
v_{H_2Gl+}	30,7	34,3	36,4	38,0	39,0
v_{Gl-}	18,3	23,4	26,5	28,9	30,1
v_{Cl-}	55,8	59,2	61,5	63,0	64,0
v_{Na+}	36,4	38,9	40,5	41,6	42,6
v_{H+}	294	303	307	310	311
v_{OH-}	157	163	167	169	171

Die Äquivalentleitfähigkeiten der Glycinionen wurden aus Winkelblech's[1] Messungen berechnet. Winkelblech bestimmt die Äquivalentleitfähigkeiten von salzsaurem Glycin H_2GlCl und von Natriumglycinat NaGl bei 25°, indem er die Hydrolyse durch Zusatz eines Überschusses von Glycin HGl zurückdrängt. Aus seinen Werten sind die von uns angewandten bestimmt, indem die Umrechnung auf unsere Ionenkonzentrationen graphisch und die Umrechnung auf 18° mit Hilfe eines Temperaturkoeffizienten 0,02 vorgenommen wurde (Division durch 1,14). Die Äquivalentleitfähigkeiten der Chlor-, Natrium-, Wasserstoff- und Hydroxylionen wurden dem Buch von Kohlrausch und Holborn über das Leitvermögen der Elektrolyte 2. Ausgabe 1916 entnommen. Die endgültigen Werte für die Flüssigkeitspotentiale wurden erst berechnet, nachdem angenäherte Werte für die Konzentrationen der Wasserstoff- bzw. der Hydroxylionen und der verschiedenen Glycinionen erhalten worden waren.

Die p_H-Werte der 5. Kolumne der Tabellen 95—110 sind mit den konventionellen Sörensen-Clark'schen E_0-Werten berechnet (vgl. Teil IV, S. 82). Bei der Berechnung der pA_H-Werte in der 6. Kolumne wurden dagegen unsere eigenen Werte für E_0 angewandt (Teil IV, S. 73). Die in der 7. Kolumne angegebenen H^+- und OH^--Konzentrationen wurden aus den gemessenen E-Werten nach den Formeln (IV, 24) und (V, 16) berechnet. Diese Konzentrationen sind nur angegeben, wenn sie bei der Berechnung der Flüssigkeitspotentiale und des Zustandes des Glycins von Bedeutung sind.

[1] K. Winkelblech, Zeitschr. physik. Chem. **36** (1901), 546.

Tabelle 95.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Glycinmischung | H_2Pt
t = 0°. Unverdünnte Mischungen. c = 0,1 mol.

Glycinmischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
6 A + 4 B	— 0,500	0,4261	0,4248	1,609	1,655	0,02547
5 A + 5 B	0,000	0,4431	0,4426	1,937	1,983	0,01194
1 A + 2 B	0,500	0,4746	0,4748	2,531	2,577	0,00303
2 A + 8 B	0,750	0,4983	0,4987	2,972	3,018	0,001102
1 A + 9 B	0,889	0,5212	0,5217	3,397	3,443	0,000415
						c_{OH}
9 B + 1 C	1,111	0,8495	0,8500	9,454	9,500	0,000005
8 B + 2 C	1,250	0,8734	0,8738	9,893	9,939	0,00001
2 B + 1 C	1,500	0,8991	0,8994	10,365	10,411	0,00004
5 B + 5 C	2,000	0,9851	0,9853	11,950	11,996	0,00152
4 B + 6 C	2,500	1,0463	1,0472	13,092	13,138	0,02104

Tabelle 96.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Glycinmischung | H_2Pt
t = 0°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 3 : 10. c = 0,03 mol.

Glycinmischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
6 A + 4 B	— 0,500	0,4490	0,4482	2,041	2,087	0,00912
1 A + 2 B	0,500	0,4809	0,4807	2,640	2,686	0,00229
2 A + 8 B	0,750	0,5014	0,5013	3,020	3,066	0,000955
1 A + 9 B	0,889	0,5222	0,5222	3,406	3,452	0,000394
						c_{OH}
9 B + 1 C	1,111	0,8500	0,8500	9,454	9,500	0,000004
8 B + 2 C	1,250	0,8743	0,8743	9,902	9,948	0,00001
2 B + 1 C	1,500	0,9000	0,8999	10,375	10,421	0,00004
4 B + 6 C	2,500	1,0193	1,0196	12,583	12,629	0,00594

Tabelle 97.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Glycinmischung | H_2Pt
t = 0°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 1 : 10. c = 0,01 mol.

Glycinmischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
6 A + 4 B	— 0,500	0,4682	0,4676	2,399	2,445	0,003864
1 A + 2 B	0,500	0,4917	0,4913	2,836	2,882	0,001413

Tabelle 97 (Fortsetzung).

Glycin-mischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
2 A + 8 B	0,750	0,5069	0,5065	3,116	3,162	0,000740
1 A + 9 B	0,889	0,5270	0,5267	3,489	3,535	0,000314
						c_{OH}
9 B + 1 C	1,111	0,8527	0,8524	9,498	9,544	0,000004
8 B + 2 C	1,250	0,8754	0,8751	9,917	9,963	0,00001
2 B + 1 C	1,500	0,9006	0,9003	10,382	10,428	0,00004
6 B + 4 C	2,500	0,9970	0,9968	12,162	12,208	0,00213

Tabelle 98.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Glycinmischung | H_2Pt

$t = 0°$. Mischungen verdünnt im Verhältnis 1 : 100. $c = 0{,}001$ mol.

Glycin-mischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
9 A + 1 B	— 8,000	0,5027	0,5020	3,033	3,079	0,000855
5 A + 5 B	0,000	0,5186	0,5179	3,327	3,373	0,000435
1 A + 2 B	0,500	0,5289	0,5282	3,517	3,563	0,000281
2 A + 8 B	0,750	0,5417	0,5410	3,753	3,799	0,000163
1 A + 9 B	0,889	0,5591	0,5584	4,074	4,120	0,000078
						c_{OH}
8 B + 2 C	1,250	0,8741	0,8734	9,886	9,932	0,0000105
2 B + 1 C	1,500	0,8980	0,8973	10,327	10,373	0,0000290

Tabelle 99.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Glycinmischung | H_2Pt

$t = 18°$. Unverdünnte Mischungen. $c = 0{,}1$ mol.

Glycin-mischung	N	E_{760}[1]	E	p_H	pA_H	c_H
6 A + 4 B	— 0,500	0,4316 (0,4329)	0,4303	1,600	1,634	0,02630
5 A + 5 B	0,000	0,4487 (0,4495)	0,4482	1,910	1,945	0,01288
1 A + 2 B	0,500	0,4803	0,4805	2,470	2,504	0,00355
2 A + 8 B	0,750	0,5055 (0,5066)	0,5059	2,910	2,945	0,00129
1 A + 9 B	0,889	0,5298 (0,5308)	0,5303	3,333	3,367	0,00049
						c_{OH}
9 B + 1 C	1,111	0,8533 (0,8532)	0,8538	8,939	8,974	0,000007
8 B + 2 C	1,250	0,8780 (0,8783)	0,8784	9,366	9,400	0,00002
2 B + 1 C	1,500	0,9056	0,9059	9,842	9,877	0,00006
5 B + 5 C	2,000	0,9904 (0,9903)	0,9907	11,312	11,347	0,00172
4 B + 6 C	2,500	1,0524 (1,0534)	1,0533	12,397	12,432	0,02094

[1] Die in Klammern zugefügten E_{760}-Werte sind die von S. P. L. Sörensen (Compt. rend. Lab. Carlsberg **9** (1909), 41) angegebenen Werte, auf trockenen Wasserstoff durch Addition von 0,0003 umgerechnet.

Tabelle 100.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Glycinmischung | H_2Pt
t = 18°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 3 : 10. c = 0,03 mol.

Glycinmischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
6 A + 4 B	— 0,500	0,4554	0,4546	2,021	2,055	0,00971
1 A + 2 B	0,500	0,4883	0,4881	2,601	2,636	0,00255
2 A + 8 B	0,750	0,5094	0,5093	2,969	3,003	0,00109
1 A + 9 B	0,889	0,5314	0,5314	3,352	3,386	0,00045
						c_{OH}
9 B + 1 C	1,111	0,8551	0,8551	8,962	8,997	0,000007
8 B + 2 C	1,250	0,8797	0,8797	9,388	9,423	0,00002
2 B + 1 C	1,500	0,9073	0,9072	9,865	9,899	0,00006
4 B + 6 C	2,500	1,0245	1,0247	11,901	11,936	0,00610

Tabelle 101.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Glycinmischung | H_2Pt
t = 18°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 1 : 10. c = 0,01 mol.

Glycinmischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
6 A + 4 B	— 0,500	0,4764	0,4758	2,388	2,423	0,00404
1 A + 2 B	0,500	0,5004	0,5000	2,808	2,842	0,00154
2 A + 8 B	0,750	0,5166	0,5162	3,088	3,123	0,000804
1 A + 9 B	0,889	0,5378	0,5375	3,458	3,492	0,000344
						c_{OH}
9 B + 1 C	1,111	0,8568	0,8565	8,986	9,021	0,000007
8 B + 2 C	1,250	0,8808	0,8805	9,402	9,437	0,000018
2 B + 1 C	1,500	0,9083	0,9080	9,879	9,913	0,000054
4 B + 6 C	2,500	1,0004	1,0002	11,477	11,511	0,002153

Tabelle 102.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Glycinmischung | H_2Pt
t = 18°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 1 : 100. c = 0,001 mol.

Glycinmischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
9 A + 1 B	— 8,000	0,5149	0,5141	3,052	3,087	0,000845
5 A + 5 B	0,000	0,5312	0,5305	3,336	3,371	0,000440
1 A + 2 B	0,500	0,5414	0,5407	3,513	3,548	0,000292
2 A + 8 B	0,750	0,5559	0,5552	3,764	3,799	0,000164
1 A + 9 B	0,889	0,5738	0,5731	4,075	4,109	0,000080
						c_{OH}
8 B + 2 C	1,250	0,8811	0,8803	9,399	9,433	0,000017
2 B + 1 C	1,500	0,9022	0,9014	9,764	9,799	0,000039

Tabelle 103.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Glycinmischung | H_2Pt
$t = 25°$. Unverdünnte Mischungen. $c = 0{,}1$ mol.

Glycin-mischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
6 A + 4 B	— 0,500	0,4334	0,4321	1,599	1,626	0,02679
5 A + 5 B	0,000	0,4513	0,4508	1,915	1,942	0,01291
1 A + 2 B	0,500	0,4830	0,4832	2,464	2,491	0,00366
2 A + 8 B	0,750	0,5088	0,5092	2,904	2,931	0,00133
1 A + 9 B	0,889	0,5336	0,5341	3,325	3,352	0,00051
						c_{OH}
9 B + 1 C	1,111	0,8545	0,8550	8,755	8,782	0,000008
8 B + 2 C	1,250	0,8798	0,8802	9,181	9,208	0,000022
2 B + 1 C	1,500	0,9083	0,9086	9,662	9,689	0,000066
5 B + 5 C	2,000	0,9956	0,9959	11,139	11,166	0,00199
4 B + 6 C	2,500	1,0556	1,0565	12,164	12,191	0,02109

Tabelle 104.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Glycinmischung | H_2Pt
$t = 25°$. Mischungen verdünnt im Verhältnis 3 : 10. $c = 0{,}03$ mol.

Glycin-mischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
6 A + 4 B	— 0,500	0,4582	0,4574	2,027	2,054	0,00971
1 A + 2 B	0,500	0,4913	0,4911	2,597	2,624	0,00261
2 A + 8 B	0,750	0,5132	0,5131	2,970	2,997	0,00111
1 A + 9 B	0,889	0,5357	0,5357	3,352	3,379	0,00046
						c_{OH}
9 B + 1 C	1,111	0,8564	0,8564	8,778	8,805	0,000008
8 B + 2 C	1,250	0,8816	0,8816	9,205	9,232	0,00002
2 B + 1 C	1,500	0,9102	0,9101	9,687	9,714	0,00006
4 B + 6 C	2,500	1,0268	1,0270	11,665	11,692	0,00605

Tabelle 105.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Glycinmischung | H_2Pt
$t = 25°$. Mischungen verdünnt im Verhältnis 1 : 10. $c = 0{,}01$ mol.

Glycin-mischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
6 A + 4 B	— 0,500	0,4800	0,4794	2,399	2,426	0,00401
1 A + 2 B	0,500	0,5048	0,5044	2,822	2,849	0,00151

Tabelle 105 (Fortsetzung).

Glycinmischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
2 A + 8 B	0,750	0,5207	0,5203	3,091	3,118	0,00081
1 A + 9 B	0,889	0,5428	0,5425	3,467	3,494	0,00034
						c_{OH}
9 B + 1 C	1,111	0,8585	0,8582	8,809	8,836	0,000008
8 B + 2 C	1,250	0,8830	0,8827	9,223	9,250	0,00002
2 B + 1 C	1,500	0,9109	0,9106	9,695	9,723	0,00006
4 B + 6 C	2,500	1,0023	1,0021	11,244	11,271	0,00216

Tabelle 106.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Glycinmischung | H_2Pt
t = 25°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 1 : 100. c = 0,001 mol.

Glycinmischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
9 A + 1 B	— 8,000	0,5195	0,5187	3,064	3,091	0,000834
5 A + 5 A	0,000	0,5370	0,5363	3,362	3,389	0,000420
1 A + 2 B	0,500	0,5478	0,5471	3,545	3,572	0,000276
2 A + 8 B	0,750	0,5621	0,5614	3,787	3,814	0,0001581
1 A + 9 B	0,889	0,5801	0,5794	4,091	4,118	0,0000783
						c_{OH}
8 B + 2 C	1,250	0,8823	0,8815	9,203	9,230	0,000018
2 B + 1 C	1,500	0,9048	0,9040	9,584	9,611	0,000044

Tabelle 107.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Glycinmischung | H_2Pt
t = 37°. Unverdünnte Mischungen. c = 0,1 mol.

Glycinmischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
6 A + 4 B	— 0,500	0,4356	0,4344	1,592	1,610	0,02723
5 A + 5 B	0,000	0,4534	0,4528	1,891	1,909	0,01368
1 A + 2 B	0,500	0,4841	0,4842	2,402	2,420	0,00423
2 A + 8 B	0,750	0,5125	0,5129	2,868	2,886	0,00144
1 A + 9 B	0,889	0,5377	0,5382	3,280	3,298	0,00056
						c_{OH}
9 C + 1 D	1,111	0,8554	0,8559	8,446	8,463	0,00001
8 C + 2 D	1,250	0,8817	0,8821	8,872	8,889	0,00003
2 C + 1 D	1,500	0,9110	0,9113	9,346	9,364	0,00008
5 C + 5 D	2,000	0,9989	0,9992	10,776	10,794	0,00208
4 C + 6 D	2,500	1,0600	1,0609	11,779	11,797	0,02104

Tabelle 108.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Glycinmischung | H_2Pt
t = 37°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 3 : 10. c = 0,03 mol.

Glycinmischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
6 A + 4 B	— 0,500	0,4616	0,4607	2,020	2,037	0,00914
1 A + 2 B	0,500	0,4953	0,4950	2,577	2,595	0,00275
2 A + 8 B	0,750	0,5175	0,5174	2,941	2,959	0,00118
1 A + 9 B	0,889	0,5407	0,5406	3,319	3,337	0,00050
						c_{OH}
9 B + 1 C	1,111	0,8575	0,8574	8,470	8,488	0,000009
8 B + 2 C	1,250	0,8836	0,8835	8,894	8,912	0,000025
2 B + 1 C	1,500	0,9131	0,9130	9,374	9,392	0,000075
4 B + 6 C	2,500	1,0304	1,0305	11,285	11,302	0,00609

Tabelle 109.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Glycinmischung | H_2Pt
t = 37°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 1 : 10. c = 0,01 mol.

Glycinmischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
6 A + 4 B	— 0,500	0,4836	0,4829	2,380	2,398	0,00336
1 A + 2 B	0,500	0,5095	0,5090	2,805	2,823	0,00159
2 A + 8 B	0,750	0,5255	0,5251	3,067	3,085	0,00087
1 A + 9 B	0,889	0,5485	0,5481	3,441	3,459	0,00037
						c_{OH}
9 B + 1 C	1,111	0,8596	0,8592	8,499	8,517	0,000009
8 B + 2 C	1,250	0,8853	0,8849	8,917	8,935	0,000024
2 B + 1 C	1,500	0,9137	0,9133	9,379	9,397	0,000071
4 B + 6 C	2,500	1,0050	1,0047	10,865	10,883	0,00217

Tabelle 110.

Hg | HgCl, 0,1 mol. KCl | 3,5 mol. KCl | Glycinmischung | H_2Pt
t = 37°. Mischungen verdünnt im Verhältnis 1 : 100. c = 0,001 mol.

Glycinmischung	N	E_{760}	E	p_H	pA_H	c_H
9 A + 1 B	— 8,000	0,5260	0,5252	3,068	3,086	0,000837
5 A + 5 B	0,000	0,5431	0,5423	3,346	3,364	0,000442
1 A + 2 B	0,500	0,5544	0,5536	3,530	3,548	0,000289
2 A + 8 B	0,750	0,5695	0,5687	3,776	3,794	0,000164
1 A + 9 B	0,889	0,5878	0,5870	4,073	4,091	0,000083
						c_{OH}
8 B + 2 A	1,250	0,8846	0,8837	8,898	8,915	0,000021
2 B + 1 A	1,500	0,9080	0,9071	9,278	9,296	0,000052

2. Die Dissoziationskonstanten des Glycins.

1. In saurer Lösung ist Glycin HGl hauptsächlich in Form des positiven Glyciniumions H_2Gl^+ vorhanden. Mit abnehmender H^+-Konzentration spaltet dieses Ion zuerst ein Wasserstoffion ab und bildet HGl. Später wird noch ein Wasserstoffion abgespalten und das negative Glycination Gl^- gebildet. Wir können somit in Übereinstimmung mit einer von BRÖNSTED[1] eingeführten Bezeichnungsweise das Glycination als zweisäurige Säure bezeichnen.

2. Die zwei Dissoziationskonstanten des Glyciniumions lassen sich aus unseren Messungen in folgender Weise berechnen. Für jede Dissoziationskonstante haben wir zwischen der unvollständigen (K), der vollständigen (K_0) und der Konzentrationskonstante (K_c) zu unterscheiden. Diese drei Konstanten sind durch folgende Formeln definiert:

$$K = A_H \frac{[S]}{[HS]}, \qquad \text{(VIII, 1)}$$

$$K_0 = A_H \frac{A_S}{A_{HS}}, \qquad \text{(VIII, 2)}$$

$$K_c = [H^+] \frac{[S]}{[HS]}. \qquad \text{(VIII, 3)}$$

Hier sind [HS] und [S] die Konzentrationen und A_{HS} und A_S die Aktivitäten der Säure HS und des Säurerestes S.

Zur Bestimmung der unvollständigen 1. Dissoziationskonstante K′ benutzen wir die Messungen, bei welchen der Neutralisationsgrad N des Glyciniumions zwischen 0 und 1 liegt und haben dann (c_{Gl} = Totalkonzentration des Glycins):

$$[HGl] = c_{Gl} N + c_H \qquad \text{(VIII, 4)}$$

[1] J. N. BRÖNSTED, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **42**, (1923), 718.

Tabelle 111.

Die unvollständige 1. Dissoziationskonstante des Glycins (die Dissoziationskonstante der Karboxylgruppe), K′.

$c = \mu$	c_{Gl}	N	$c_H \cdot 10^5$	$[H_2Gl^+] \cdot 10^5$	$[HGl] \cdot 10^5$	pA_H	pK′	pK′ Mittelwert	pK′ $-A\sqrt{\mu}$
1) $t = 0°$:									
0,1	0,0667	0,500	303	3032	3638	2,577	2,497		
»	0,0800	0,750	110	1890	6110	3,018	2,509	2,509	2,355
»	0,0900	0,889	41	958	8042	3,443	2,520		
0,03	0,02000	0,500	229	771	1229	2,686	2,483		
»	0,02400	0,750	95	505	1895	3,066	2,491	2,485	2,401
»	0,02700	0,889	39	261	2439	3,452	2,481		
0,01	0,00667	0,500	141	192	475	2,882	2,489		
»	0,00800	0,750	74	126	674	3,162	2,433	2,458	2,409
»	0,00900	0,889	31	69	831	3,535	2,454		
0,001	0,000667	0,500	28,1	5,2	61,5	3,563	2,491		
»	0,000800	0,750	16,3	3,7	76,3	3,799	2,481	(2,498)	(2,471)
»	0,000900	0,889	7,8	2,2	87,8	4,120	2,523		
2) $t = 18°$:									
0,1	0,0667	0,500	355	2978	3689	2,504	2,411		
»	0,0800	0,750	129	1871	6129	2,945	2,430	2,427	2,269
»	0,0900	0,889	49	951	8049	3,367	2,439		
0,03	0,0200	0,500	255	745	1255	2,636	2,409		
»	0,0240	0,750	109	491	1909	3,003	2,413	2,409	2,323
»	0,0270	0,889	45	255	2445	3,386	2,404		
0,01	0,00667	0,500	154	179	488	2,842	2,410		
»	0,00800	0,750	80,4	120	680	3,123	2,368	2,389	2,339
»	0,00900	0,889	34,4	66	834	3,492	2,388		
0,001	0,000667	0,500	29,2	4,1	62,6	3,548	2,533		
»	0,000800	0,750	16,4	3,6	76,4	3,799	2,471	(2,492)	(2,465)
»	0,000900	0,889	8,0	2,0	88,0	4,109	2,471		
3) $t = 25°$:									
0,1	0,0667	0,500	366	2967	3700	2,491	2,395		
»	0,0800	0,750	133	1867	6133	2,931	2,414	2,411	2,252
»	0,0900	0,889	51	950	8050	3,352	2,424		
0,03	0,0200	0,500	261	739	1261	2,624	2,382		
»	0,0240	0,750	111	489	1911	2,997	2,405	2,394	2,307
»	0,0270	0,889	46	254	2446	3,379	2,395		
0,01	0,00667	0,500	151	181,9	485	2,849	2,423		
»	0,00800	0,750	81	118,5	681,5	3,118	2,359	2,391	2,341
»	0,00900	0,889	34	65,6	834,4	3,494	2,390		
0,001	0,000667	0,500	27,6	5,7	60,9	3,572	2,544		
»	0,000800	0,750	15,81	4,19	75,8	3,814	2,556	(2,537)	(2,509)
»	0,000900	0,889	7,83	2,17	87,8	4,118	2,511		

Tabelle 111 (Fortsetzung).

4) t = 37°:

$c = \mu$	c_{Gl}	N	$c_H \cdot 10^5$	$[H_2Gl^+] \cdot 10^5$	$[HGl] \cdot 10^5$	pA_H	pK′	pK′ Mittelwert	pK′ $-A\sqrt{\mu}$
0,1	0,0667	0,500	423	2910	3757	2,420	2,309		
»	0,0800	0,750	144	1856	6144	2,886	2,366	2,349	2,186
»	0,0900	0,889	56	954	8046	3,298	2,372		
0,03	0,0200	0,500	275	725	1275	2,595	2,349		
»	0,0240	0,750	118	482	1918	2,959	2,359	2,351	2,262
»	0,0270	0,889	50	250	2450	3,337	2,346		
0,01	0,00667	0,500	159	174	492	2,823	2,273		
»	0,00800	0,750	87	113	687	3,085	2,302	2,295	2,243
»	0,00900	0,889	37	63,2	837	3,459	2,310		
0,001	0,000667	0,500	28,9	4,4	62,2	3,548	2,398		
»	0,000800	0,750	16,4	3,5	76,4	3,794	2,462	(2,414)	(2,386)
»	0,000900	0,889	8,3	1,7	88,3	4,091	2,381		

Tabelle 112.

Die unvollständige 2. Dissoziationskonstante des Glycins (die Dissoziationskonstante der Ammoniumgruppe), K″.

1) t = 0°:

$c = \mu$	c_{Gl}	N	$c_{OH} \cdot 10^5$	$[HGl] \cdot 10^5$	$[Gl^-] \cdot 10^5$	pA_H	pK″	pK″ Mittelwert	pK″ $+A\sqrt{\mu}$
0,1	0,0900	1,111	0,5	8000	1000	9,500	10,403		
»	0,0800	1,250	1	6000	1999	9,939	10,416	10,410	10,564
»	0,0667	1,500	4	3337	3329	10,411	10,412		
0,03	0,0270	1,111	0,4	2400	299,6	9,500	10,403		
»	0,0240	1,250	1	1801	599	9,948	10,427	10,418	10,502
»	0,0200	1,500	4	1004	996	10,421	10,425		
0,01	0,00900	1,111	0,4	800	99,5	9,544	10,449		
»	0,00800	1,250	1	601	198,8	9,963	10,443	10,443	10,492
»	0,00667	1,500	4	337	330	10,428	10,438		
0,001	0,000800	1,250	1,05	61,05	18,95	9,932	10,440	10,445	10,472
»	0,000667	1,500	2,9	36,24	30,43	10,373	10,449		

2) t = 18°:

0,1	0,0900	1,111	0,7	8001	999	8,974	9,877		
»	0,0800	1,250	2	6002	1998	9,400	9,877	9,878	10,036
»	0,0667	1,500	6	3340	3327	9,877	9,879		
0,03	0,0270	1,111	0,7	2401	299,3	8,997	9,901		
»	0,0240	1,250	2	1802	598,1	9,423	9,902	9,902	9,988
»	0,0200	1,500	6	1006	994,1	9,899	9,904		
0,01	0,00900	1,111	0,7	800,7	99,3	9,021	9,928		
»	0,00800	1,250	1,8	601,8	198,2	9,437	9,920	9,925	9,975
»	0,00667	1,500	5,4	339	328	9,913	9,927		
0,001	0,000800	1,250	1,7	61,7	18,3	9,433	9,960		
»	0,000667	1,500	3,9	37,2	29,4	9,799	9,901	9,930	9,957

Tabelle 112 (Fortsetzung).

$c = \mu$	c_{Gl}	N	$c_{OH} \cdot 10^5$	$[HGl] \cdot 10^5$	$[Gl^-] \cdot 10^5$	pA_H	pK″	pK″ Mittelwert	pK″ $+ A\sqrt{\mu}$
3) $t = 25°$:									
0,1	0,0900	1,111	0,8	8001	999	8,782	9,685		
»	0,0800	1,250	2,2	6002	1998	9,208	9,685	9,687	9,846
»	0,0667	1,500	6,6	3341	3326	9,689	9,691		
0,03	0,0270	1,111	0,8	2401	299,2	8,805	9,709		
»	0,0240	1,250	2	1802	597,9	9,232	9,711	9,715	9,802
»	0,0200	1,500	6	1006	994	9,714	9,724		
0,01	0,00900	1,111	0,8	801	99,2	8,836	9,743		
»	0,00800	1,250	2	602	198	9,250	9,733	9,738	9,788
»	0,00667	1,500	6	339,5	327	9,723	9,739		
0,001	0,000800	1,250	1,8	61,82	18,18	9,230	9,761	9,743	9,771
»	0,000667	1,500	4,4	37,72	28,95	9,611	9,726		
4) $t = 37°$:									
0,1	0,0900	1,111	1	8001	999	8,463	9,366		
»	0,0800	1,250	3	6003	1997	8,889	9,366	9,366	9,529
»	0,0667	1,500	8	3342	3325	9,364	9,366		
0,03	0,0270	1,111	0,9	2401	299	8,488	9,392		
»	0,0240	1,250	2,5	1802	597,5	8,912	9,392	9,394	9,483
»	0,0200	1,500	7,5	1007	992,5	9,392	9,398		
0,01	0,00900	1,111	0,9	801	99,1	8,517	9,425		
»	0,00800	1,250	2,4	602,4	197,6	8,935	9,421	9,420	9,472
»	0,00667	1,500	7,1	340,5	326,2	9,397	9,415		
0,001	0,000800	1,250	2,1	62,15	17,85	8,915	9,456	9,444	9,472
»	0,000667	1,500	5,2	38,50	28,17	9,296	9,432		

$$[H_2Gl^+] = c_{Gl}(1 - N) - c_H \qquad \text{(VIII, 5)}$$

also

$$pK' = pA_H - \log(c_{Gl}N + c_H) + \log(c_{Gl}(1 - N) - c_H). \qquad \text{(VIII, 6)}$$

Die Dissoziationskonstanten des Glycins liegen so weit von einander, dass die zwei Dissoziationsgebiete vollständig von einander isoliert sind. Die Konzentration des Glycinations ist deshalb für $N < 1$ so klein, dass sie vernachlässigt werden kann. Auch die OH^--Konzentration ist in diesem Umschlagsgebiet so klein, dass man sie nicht zu berücksichtigen braucht.

Zur Berechnung der 2. Dissoziationskonstante (K″) hat

man in entsprechender Weise für Neutralisationsgrade N des Glyciniumions zwischen 1 und 2:

$$[Gl^-] = c_{Gl}(N-1) - c_{OH} \qquad \text{(VIII, 7)}$$

$$[HGl] = c_{Gl}(2-N) + c_{OH} \qquad \text{(VIII, 8)}$$

und somit

$$pK'' = \left.\begin{array}{l} \\ pA_H - \log(c_{Gl}(N-1) - c_{OH}) + \log(c_{Gl}(2-N) + c_{OH}) \end{array}\right\} \text{(VIII, 9)}$$

3. In den Tabellen 111 und 112 sind die Daten der Berechnungen gesammelt. Hier findet man nach einander angegeben: Die Ionennormalität c der Lösungen (sie ist zugleich die Ionenstärke μ, da mehrwertige Ionen nicht vorhanden sind), die Totalkonzentration des Glycins c_{Gl}, den Neutralisationsgrad N des Glyciniumions (pro Mol H_2GlCl zugesetzte Mol NaOH), die H^+, bzw. OH^--Konzentration, die Konzentrationen der vorhandenen Glycinformen und die Werte von pA_H und von pK′ bzw. pK″. Die notwendigen Daten sind den Tabellen 95—110 entnommen.

4. Aus den pK-Werten, die in Lösungen von derselben Ionennormalität gefunden wurden, haben wir Mittelwerte gebildet und in den Tabellen angeführt, indem wir davon ausgegangen sind, dass die Änderung der pK-Werte hauptsächlich durch die Änderung der Ionennormalität (hier gleich der Ionenstärke) bedingt ist. Die pK″-Werte, die für die 2. Dissoziationskonstante in Tabelle 112 berechnet sind, besitzen eine recht grosse Sicherheit. In den stärkeren Lösungen sind die 2. Decimalen im Allgemeinen sicher, und selbst für die ganz verdünnten 0,001 normalen Lösungen haben wir wahrscheinlich nur mit einer Unsicherheit von einigen Einheiten in der 2. Decimale zu rechnen.

Dagegen ist die Bestimmung der 1. Dissoziationskonstante (in Tabelle 111) bedeutend unsicherer. Dies steht damit in

Zusammenhang, dass diese Konstante ziemlich gross (etwa 2,5) und die H^+-Konzentration in den Lösungen deshalb bedeutend ist. Vergleicht man in Tabelle 111 die Wasserstoffionenkonzentration mit der Glyciniumionenkonzentration, so sieht man, dass diese Konzentrationen schon in 0,01 normaler Lösung von derselben Grössenordung sind, und dass in 0,001 normaler Lösung die H^+-Konzentration 4—7 mal grösser als die Glyciniumionenkonzentration ist. Da nun diese letztere Konzentration durch Abzug der H^+-Konzentration von einer grösseren Zahl $(c_{GI}(1-N))$ erhalten wird, so muss die procentische Unsicherheit in ihr 4—7 mal grösser als die procentische Unsicherheit in der H^+-Konzentration sein. Ein Fehler von 3% in der H^+-Konzentration wird somit 12—21% Fehler in der Glyciniumionenkonzentration verursachen, was 0,06 bis 0,10 in dem pK-Wert bedeutet. Dazu kommt die Unsicherheit in dem Wert von $c_{GI}(1-N)$, die in demselben Massstabe multipliziert wird. Wir haben deshalb die pK′-Werte, berechnet für 0,001 normale Lösungen, eingeklammert und bei den späteren Rechnungen nicht berücksichtigt. Auch bei den pK′-Werten, berechnet für 0,01 normale Lösungen, müssen wir mit einer Unsicherheit von vielen Einheiten in der 2. Decimale rechnen. Nur für die 0,1 and 0,03 normalen Lösungen können wir mit einiger Sicherheit auf die Richtigkeit der 2. Decimale in pK′ rechnen.

5. Um Formeln für pK′ und pK″ aufzustellen, die eine Extrapolation auf unendlich verdünnte Lösungen mit einiger Sicherheit erlauben, müssen die Grenzgesetze ihrer Änderungen bei kleinen Konzentrationen bekannt sein. Nehmen wir an, dass bei kleinen Konzentrationen die Aktivitätskoeffizienten der drei Glycinformen dem Debye-Hückelschen Quadratwurzelgesetz folgen, und fügen wir dazu für

höhere Konzentrationen ein lineares Glied hinzu, so erhalten wir für die Aktivitätskoeffizienten:

$$pf_{H_2Gl^+} = A\sqrt{\mu} - B_1\mu \qquad \text{(VIII, 10)}$$

$$pf_{HGl} = -B_2\mu \qquad \text{(VIII, 11)}$$

$$pf_{Gl^-} = A\sqrt{\mu} - B_3\mu. \qquad \text{(VIII, 12)}$$

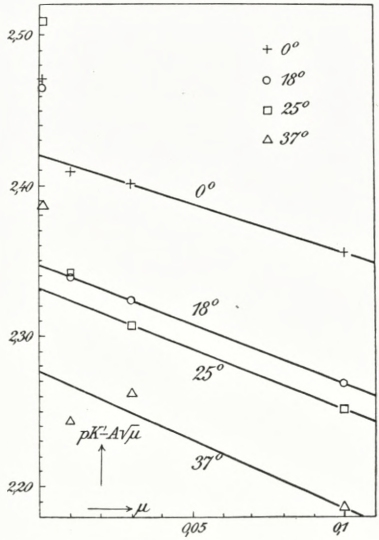


Fig. 18. Werte von $pK' - A\sqrt{\mu}$ in ihrer Abhängigkeit von der Ionenstärke μ (K' = unvollständige 1. Dissoziationskonstante des Glycinium-Ions = unvollständige Dissoziationskonstante der Karboxylgruppe des Glycins).

Für die unvollständigen Dissoziationskonstanten ergeben sich dann folgende Ausdrücke:

$$pK' = pK'_0 + A\sqrt{\mu} - (B_1 - B_2)\mu = pK'_0 + A\sqrt{\mu} - B'\mu \qquad \text{(VIII, 13)}$$

$$pK'' = pK''_0 - A\sqrt{\mu} + (B_3 - B_2)\mu = pK''_0 - A\sqrt{\mu} + B''\mu. \qquad \text{(VIII, 14)}$$

Hier ist A die von Debye und Hückel bestimmte Zahlenkonstante, deren Werte in Tabelle 32 angegeben sind, μ ist die Ionenstärke, die bei diesen Messungen gleich der

Ionennormalität ist, und B′ und B″ sind Konstanten, die mittels der Versuchsdaten zu bestimmen sind.

Um die pK_0- und die B-Werte zu bestimmen, haben wir in Fig. 18 und 19 die Werte von $pK' - A\sqrt{\mu}$ und

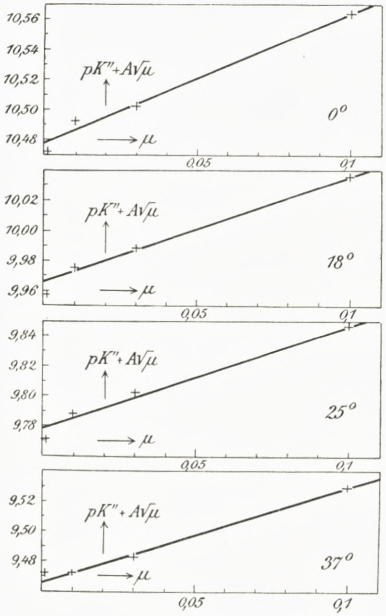


Fig. 19. Werte von $pK'' + A\sqrt{\mu}$ in ihrer Abhängigkeit von der Ionenstärke μ (K″ = unvollständige 2. Dissoziationskonstante des Glycinium-Ions = unvollständige Dissoziationskonstante der Ammoniumgruppe des Glycins).

$pK'' + A\sqrt{\mu}$ gegen μ als Abscisse eingezeichnet und für jede Temperatur gerade Linien gezogen, die so nahe wie möglich durch die erhaltenen Punkte gehen. Die Schnittpunkte dieser Linien mit der Ordinatenachse geben uns die pK-Werte und ihre Richtungskoeffizienten die B-Werte. Beim Ziehen der Linien wurde das grösste Gewicht auf die Bestimmungen bei den höheren Konzentrationen gelegt. Für die 2. Dissoziationskonstante ist die Lage der Linien

durch die bestimmten Punkte recht genau angegeben. Dagegen ist die für die 1. Dissoziationskonstante eingezeichnete Lage der Linien etwas willkürlich, weil die bestimmten Punkte in mehreren Fällen ziemlich weit von einer geraden Linie entfernt liegen. Wir haben uns beim Zeichnen der Linien etwas davon leiten lassen, dass die Neigung der Linien sich wahrscheinlich regelmässig mit der Temperatur ändert. Wie früher entwickelt, ist ja auch die Genauigkeit der einzelnen pK′-Werte ziemlich klein.

6. In dieser Weise haben wir für die vollständigen Dissoziationskonstanten folgende pK_0-Werte erhalten:

Tabelle 113.

pK_0-Werte für Glycin (K_0' die erste und K_0'' die zweite vollständige Dissoziationskonstante des Glyciniumions).

t	0°	18°	25°	37°
pK_0'	2,420	2,347	2,332	2,276
pK_0''	10,478	9,965	9,779	9,466

Die gefundenen Werte können annähernd durch folgende Formeln wiedergegeben werden:

$$pK_0' = 2{,}420 - 0{,}0039\,t \qquad \text{(VIII, 15)}$$

$$pK_0'' = 10{,}478 - 0{,}0295\,t + 0{,}00006\,t^2. \qquad \text{(VIII, 16)}$$

7. Für die unvollständigen Dissoziationskonstanten werden folgende Werte erhalten:

$$\begin{aligned}
t = 0°:&\quad pK' = 2{,}420 + 0{,}486\sqrt{\mu} - 0{,}65\,\mu;\quad pK'' = 10{,}478 - 0{,}486\sqrt{\mu} + 0{,}86\,\mu\\
t = 18°:&\quad pK' = 2{,}347 + 0{,}499\sqrt{\mu} - 0{,}78\,\mu;\quad pK'' = 9{,}965 - 0{,}499\sqrt{\mu} + 0{,}71\,\mu\\
t = 25°:&\quad pK' = 2{,}332 + 0{,}504\sqrt{\mu} - 0{,}80\,\mu;\quad pK'' = 9{,}779 - 0{,}504\sqrt{\mu} + 0{,}67\,\mu\\
t = 37°:&\quad pK' = 2{,}276 + 0{,}515\sqrt{\mu} - 0{,}90\,\mu;\quad pK'' = 9{,}466 - 0{,}515\sqrt{\mu} + 0{,}63\,\mu
\end{aligned} \qquad \text{(VIII, 17)}$$

(aufgestellt für $0 < \mu < 0{,}1$).

Wir haben auch die p-Werte der unvollständigen Dissoziationskonstanten des Glycins als Funktionen der Ionennormalität c mittels Kubikwurzelformeln dargestellt und

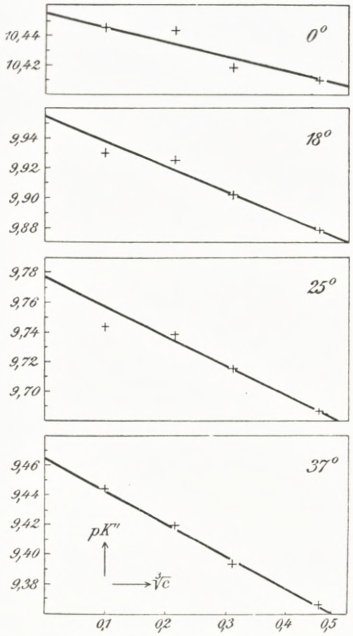


Fig. 20. Werte von pK″ in ihrer Abhängigkeit von der Kubikwurzel der Ionennormalität c (K″ = unvollständige 2. Dissoziationskonstante des Glycinium-Ions = unvollständige Dissoziationskonstante der Ammoniumgruppe des Glycins).

sind auf graphischem Wege (vgl. Fig. 20 und 21) zu folgenden Formeln gekommen:

Tabelle 114.

Kubikwurzelformeln für die unvollständigen Dissoziationskonstanten des Glycins.

t	pK′	pK″
0°	$2{,}424 + 0{,}188\sqrt[3]{c}$	$10{,}455 - 0{,}094\sqrt[3]{c}$
18°	$2{,}369 + 0{,}126\sqrt[3]{c}$	$9{,}955 - 0{,}162\sqrt[3]{c}$
25°	$2{,}356 + 0{,}120\sqrt[3]{c}$	$9{,}777 - 0{,}188\sqrt[3]{c}$
37°	$2{,}311 + 0{,}082\sqrt[3]{c}$	$9{,}465 - 0{,}208\sqrt[3]{c}$
Aufgestellt für	$0{,}01 < c < 0{,}1$	$0{,}001 < c < 0{,}1$.

8. Die Konzentrationskonstanten K_c erhält man aus den unvollständigen Konstanten K mittels der Gleichung

$$pK_c = pK - pf_H. \qquad \text{(VIII, 18)}$$

Führen wir für pK die Quadratwurzelausdrücke (VIII, 17) und für pf_H die Formeln (IV, 20), aufgestellt für

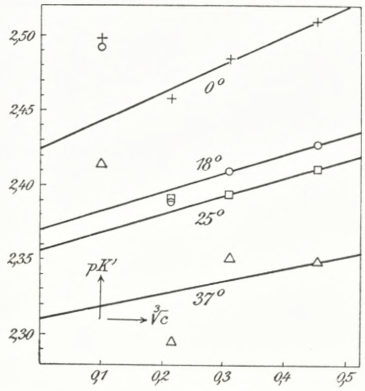


Fig. 21. Werte von pK′ in ihrer Abhängigkeit von der Kubikwurzel der Ionennormalität c (K′ = unvollständige 1. Dissoziationskonstante des Glycinium-Ions = unvollständige Dissoziationskonstante der Karboxylgruppe des Glycins). + sind Messungen bei 0°, ○ bei 18°, □ bei 25°, △ bei 37°.

$0 > \mu > 0{,}03$ ein, so erhalten wir für die zwei Konzentrationsdissoziationskonstanten des Glycins:

$$\left.\begin{array}{lll}
t = 0° & \left\{\begin{array}{lll} pK'_c &= 2{,}420 & + 0{,}60\,\mu \\ pK''_c &= 10{,}478 - 0{,}972\,\sqrt{\mu} & + 2{,}11\,\mu \end{array}\right. \\
t = 18° & \left\{\begin{array}{lll} pK'_c &= 2{,}347 & + 0{,}54\,\mu \\ pK''_c &= 9{,}965 - 0{,}998\,\sqrt{\mu} & + 2{,}03\,\mu \end{array}\right. \\
t = 25° & \left\{\begin{array}{lll} pK'_c &= 2{,}332 & + 0{,}84\,\mu \\ pK''_c &= 9{,}779 - 1{,}008\,\sqrt{\mu} & + 2{,}31\,\mu \end{array}\right. \\
t = 37° & \left\{\begin{array}{lll} pK'_c &= 2{,}276 & + 1{,}12\,\mu \\ pK''_c &= 9{,}466 - 1{,}030\,\sqrt{\mu} & + 2{,}65\,\mu \end{array}\right.
\end{array}\right\} \qquad \text{(VIII, 19)}$$

(Aufgestellt für $0 < \mu < 0{,}03$).

Benutzen wir dagegen für pK die Kubikwurzelausdrücke in Tabelle 114 und für pf_H die Kubikwurzelformeln, die in NaCl-Lösungen gelten (IV, 23), so erhalten wir die in Tabelle 115 zusammengestellten Ausdrücke:

Tabelle 115.

Kubikwurzelformeln für die Konzentrationsdissoziationskonstanten des Glycins.

t	pK'_c	pK''_c
0°	$2{,}431 - 0{,}004\sqrt[3]{c} + 0{,}21\,c$	$10{,}462 - 0{,}286\sqrt[3]{c} + 0{,}21\,c$
18°	$2{,}372 - 0{,}040\sqrt[3]{c} + 0{,}19\,c$	$9{,}958 - 0{,}328\sqrt[3]{c} + 0{,}19\,c$
25°	$2{,}359 - 0{,}041\sqrt[3]{c} + 0{,}18\,c$	$9{,}780 - 0{,}349\sqrt[3]{c} + 0{,}18\,c$
37°	$2{,}316 - 0{,}061\sqrt[3]{c} + 0{,}16\,c$	$9{,}470 - 0{,}351\sqrt[3]{c} + 0{,}16\,c$
Aufgestellt für	$0{,}01 < c < 0{,}1$	$0{,}001 < c < 0{,}1$.

9. Wünscht man den Hydrolysengrad des Natriumglycinats oder die OH^--Konzentration in seiner Lösung zu berechnen, so ist es bequem die Basendissoziationskonstante (k) der Amingruppe des Glycinat-Ions zu kennen.

Die Dissoziation des Glycinat-Ions als Base geschieht nach folgender Gleichung:

$$Gl^- + H_2O = HGl + OH^-. \qquad \text{(VIII, 20)}$$

Die dieser Gleichung entsprechende Konzentrationskonstante

$$k_c = \frac{[HGl]\,[OH^-]}{[Gl^-]} \qquad \text{(VIII, 21)}$$

können wir aus der unvollständigen Dissoziationskonstante des Wassers $K(H_2O)$ und aus der unvollständigen 2. Dissoziationskonstante des Glycins nach folgender Gleichung berechnen:

$$pk_c = pK(H_2O) - pK''. \qquad \text{(VIII, 22)}$$

Führen wir hier für pK (H_2O) und pK″ die Quadratwurzelausdrücke (V, 8) und (VIII, 17) ein, so erhalten wir für die Konzentrationsdissoziationskonstante des Glycinations als Base (Dissoziation nach (VIII, 20)):

$$\left.\begin{array}{ll} 0^\circ & pk_c = 4{,}448 - 0{,}30\,\mu \\ 18^\circ & pk_c = 4{,}257 - 0{,}13\,\mu \\ 25^\circ & pk_c = 4{,}201 - 0{,}09\,\mu \\ 37^\circ & pk_c = 4{,}124 - 0{,}05\,\mu \end{array}\right\} \quad \text{(VIII, 23)}$$

(Aufgestellt für $0 < \mu < 0{,}1$).

Benutzen wir dagegen für pK (H_2O) und pK″ die Kubikwurzelausdrücke (V, 10 und Tabelle 114), so erhalten wir folgende Formeln:

$$\left.\begin{array}{ll} 0^\circ: & pk_c = 4{,}482 - 0{,}169\,\sqrt[3]{c} + 0{,}01\,c \\ 18^\circ: & pk_c = 4{,}284 - 0{,}133\,\sqrt[3]{c} + 0{,}05\,c \\ 25^\circ: & pk_c = 4{,}222 - 0{,}102\,\sqrt[3]{c} + 0{,}04\,c \\ 37^\circ: & pk_c = 4{,}150 - 0{,}112\,\sqrt[3]{c} + 0{,}07\,c \end{array}\right\} \quad \text{(VIII, 24)}$$

(Aufgestellt für $0{,}001 < c < 0{,}1$).

3. Vergleich mit älteren Bestimmungen.

1. Sehr frühzeitig hat J. Walker Messungen der ersten Dissoziationskonstante des Glyciniumions ausgeführt[1]. Auf diese älteren Bestimmungen werden wir jedoch nicht näher eingehen. Die beiden Dissoziationskonstanten wurden zum ersten Mal von K. Winkelblech[2] bestimmt.

Aus der Leitfähigkeit von Glyciniumchloridlösungen berechnet er in genügender Übereinstimmung mit unserem Wert ($pK'_0 = 2{,}332$) für die erste Dissoziationskonstante $^1/_{243}$ bei 25° ($pK'_0 = 2{,}367$). Aus der Leitfähigheit von Natrium-

[1] J. Walker, Zeitschr. physik. Chem. **4** (1889), 338. Journ. chem. Soc. **67** (1895), 576 (mit E. Aston).

[2] K. Winkelblech, Zeitschr. physik. Chem. **36** (1901), 546.

glycinatlösungen berechnet er für die Basendissoziationskonstante k_0 des Glycinat-Ions $^1/_{28000}$ bei 25° ($pk_0 = 4{,}447$). Unser Wert ist $pk_0 = 4{,}201$. Der grosse Unterschied zwischen den beiden Bestimmungen lässt sich durch die Unsicherheit der von Winkelblech angewandten Methode erklären. Da Natriumglycinat nur wenig in Glycin und Natriumhydroxyd gespalten ist, so ist es schwierig durch Leitfähigkeitsmessungen eine genaue Bestimmung des Spaltungsgrades zu erhalten.

2. L. Michaëlis und P. Rona[1] haben elektrometrisch die Dissoziationskonstanten des Glycins bei 17,5° in 0,1 mol. KCl bestimmt. Ihre Berechnung der Messungen ist nach den jetzigen Anschauungen nicht ganz einwandfrei. Wir haben deshalb eine Umrechnung vorgenommen. Dabei haben wir erstens ihre p_H-Werte um 0,035 vergrössert, um sie von der konventionellen p_H-Skala in unsere pA_H-Skala überzuführen. Zweitens sind die molaren Konzentrationen der Glycinformen in den salzsauren Lösungen nach folgenden Gleichungen:

$$[H_2Gl^+] = c_{HCl} - c_H,$$
$$[HGl] = c_{Gl} - [H_2Gl^+],$$

und in den alkalischen Lösungen nach folgenden Gleichungen berechnet:

$$[Gl^-] = c_{NaOH} - c_{OH},$$
$$[HGl] = c_{Gl} - [Gl^-].$$

c_{HCl}, c_{NaOH} und c_{Gl} bedeuten hier die Konzentrationen der bei der Herstellung der Lösungen angewandten Stoffe, vorausgesetzt, dass sie nicht mit einander reagiert hatten,

[1] L. Michaëlis und P. Rona, Biochem. Zeitschr. **49** (1913), 242.

und c_H und c_{OH} sind die elektrometrisch bestimmten H^+- und OH^--Konzentrationen. Wir haben in dieser Weise folgende pK-Werte erhalten:

pK′: 2,446, 2,441, 2,452 im Mittel 2,446

pK″: 9,886, 9,877, (9,801[1]) im Mittel 9,881.

Für 18° in 0,1 ionennormalen Lösungen haben wir selbst gefunden:

$$pK' = 2{,}427 \qquad pK'' = 9{,}878.$$

Die Übereinstimmung ist recht zufriedenstellend.

3. Michaelis[2] hat später zusammen mit Mizutani eine neue Bestimmung der Dissoziationskonstanten des Glycins veröffentlicht. Nach dieser Bestimmung ist bei 19,5° in 0,01 ionennormalen Lösungen:

$$pK' = 2{,}63^3 \text{ und } pK'' = 9{,}81.$$

Fügen wir zu diesen Werten 0,03, um sie zu unserer pA_H-Skala umzurechnen, so erhält man:

$$pK' = 2{,}66 \text{ und } pK'' = 9{,}84.$$

Nach unseren Messungen hat man bei 19,5° in 0,01 ionennormalen Lösungen:

$$pK'' = 2{,}386 \text{ und } pK'' = 9{,}882.$$

[1] Dieser abweichende Wert ist bei der Mittelwertbildung nicht mitgerechnet. Auch Michaëlis und Rona haben diesen Versuch nicht berücksichtigt.

[2] L. Michaëlis und M. Mizutani, Zeitschr. physik. Chem. **116** (1925), 153.

[3] Die Verfasser geben 2,54 an. Aus dem angegebenen Potentialwert ergibt sich aber nach dem von den Verfassern angewandten Rechnungsverfahren 2,63.

Der grosse Unterschied zwischen den pK-Werten von Michaëlis und Mizutani und von uns ist leicht erklärlich. Michaëlis und Mizutani haben nämlich nicht berücksichtigt, dass in ihrer Lösung von 0,01 mol. Glycin + 0,01 mol. Glyciniumchlorid eine grosse Menge des Chlorids in Salzsäure und freies Glycin gespaltet ist. Die entsprechende Spaltung des Glycinsalzes in einer alkalischen Lösung von 0,01 mol. Glycin + 0,01 mol. Natriumglycinat ist nur geringfügig. Deshalb stört es hier nicht so viel, dass die Spaltung des Glycinsalzes vernachlässigt wird.

4. S. Kawai[1] hat den Einfluss von Salzzusätzen auf die Dissoziationskonstanten des Glycins elektrometrisch untersucht.

Messungen von p_H-Werten in Glycinmischungen, die zur Berechnung von Dissoziationskonstanten nicht angewandt worden sind, liegen von vielen Seiten[2] vor. Wir sehen indessen davon ab auf sie einzugehen.

Endlich ist zu nennen, dass Kolthoff[3] eine kolorimetrische Bestimmung der Dissoziationskonstanten ausgeführt hat.

4. Die Aktivitätskoeffizienten der Glycinionen.

1. Aus den Formeln für die unvollständigen Dissoziationskonstanten des Glycins kann man in gewohnter Weise die Differenzen zwischen den p-Werten der Aktivitäts-

[1] S. Kawai, Journ. of Biochemistry (Japan), **6** (1926), 101. Ref. nach Chem. Zentralblatt 1926 II, 1621.

[2] S. P. L. Sörensen, Compt. rend. Lab. Carlsberg **8** (1909), 32; E. L. Walbum, Biochem. Zeitschr. **107** (1920), 219; Compt. rend. Soc. Biol. **83** (1920), 707; H. Eckweiler, H. M. Noyes und K. G. Falk, Journ. Gen. Physiology, **3** (1921), 291 (Zentralbl. 1921, I, 614); L. J. Harris, Proc. Royal Soc. London, B, **97** (1925), 364; I. M. Kolthoff und F. Tekelenburg, Rec. trav. chim. Pays-Bas **46** (1927), 33.

[3] I. M. Kolthoff, Rec. trav. chim. Pays-Bas **39** (1920), 672.

koeffizienten der Glycinformen berechnen. Wir haben folgende Gleichungen:

$$pf_{HGl} - pf_{H_2Gl^+} = pK'_0 - pK' \qquad \text{(VIII, 25)}$$

$$pf_{Gl^-} - pf_{HGl} = pK''_0 - pK''. \qquad \text{(VIII, 26)}$$

Setzen wir den Aktivitätskoeffizienten der ungeladenen Form HGl gleich 1, also

$$pf_{HGl} = 0, \qquad \text{(VIII, 27)}$$

so erhalten wir:

$$pf_{H_2Gl^+} = pK' - pK'_0 \qquad \text{(VIII, 28)}$$

$$pf_{Gl^-} = pK''_0 - pK''. \qquad \text{(VIII, 29)}$$

Je nachdem man die pK-Werte als Funktionen der Ionenstärke mittels der Quadratwurzelformeln (VIII, 17) oder als Funktionen der Ionennormalität mittels der Kubikwurzelformeln (Tabelle 114) ausdrückt, erhält man die in Tabelle 116 oder die in Tabelle 117 zusammengestellten Ausdrücke für die pf-Werte.

Tabelle 116.

	$pf_{H_2Gl^+}$	pf_{Gl^-}
0°	$0{,}486\sqrt{\mu} - 0{,}65\,\mu$	$0{,}486\sqrt{\mu} - 0{,}86\,\mu$
18°	$0{,}499\sqrt{\mu} - 0{,}78\,\mu$	$0{,}499\sqrt{\mu} - 0{,}71\,\mu$
25°	$0{,}504\sqrt{\mu} - 0{,}80\,\mu$	$0{,}504\sqrt{\mu} - 0{,}67\,\mu$
37°	$0{,}515\sqrt{\mu} - 0{,}90\,\mu$	$0{,}515\sqrt{\mu} - 0{,}63\,\mu$
Aufgestellt für	$0 < \mu < 0{,}1$	$0 < \mu < 0{,}1$.

Tabelle 117.

	$pf_{H_2Gl^+}$	pf_{Gl^-}
0°	$0{,}188\sqrt[3]{c} + 0{,}004$	$0{,}094\sqrt[3]{c} + 0{,}023$
18°	$0{,}126\sqrt[3]{c} + 0{,}022$	$0{,}162\sqrt[3]{c} + 0{,}010$
25°	$0{,}120\sqrt[3]{c} + 0{,}024$	$0{,}188\sqrt[3]{c} + 0{,}002$
37°	$0{,}082\sqrt[3]{c} + 0{,}035$	$0{,}208\sqrt[3]{c} + 0{,}001$
Aufgestellt für	$0{,}01 < c < 0{,}1$	$0{,}001 < c < 0{,}1$.

5. Die zwei Dissoziationswärmen des Glyciniumions.

1. Das Glyciniumion $NH_3^+ \cdot CH_2 \cdot COOH$ kann zwei Wasserstoffionen nacheinander abspalten. Wir können die damit verbundenen Wärmetönungen aus den Temperaturkoeffizienten der Dissoziationskonstanten mittels der folgenden Formel berechnen:

$$Q = -RT^2 \frac{d\ln K}{dT} = 4{,}57\, T^2 \frac{dpK}{dT}. \qquad \text{(VIII, 30)}$$

Durch Einführung der Ausdrücke für pK_c von (VII, 19) oder von Tabelle 115 kann man Formeln für die Wärmetönung in verschieden konzentrierten Lösungen ableiten. Wir wollen jedoch davon absehen diese Ausdrücke aufzustellen und nur durch Einführung der Ausdrücke für pK_0 die Dissoziationswärme in unendlich verdünnten Lösungen berechnen.

Nach den Gleichungen (VIII, 15) und (VIII, 16) hat man:

$$\frac{dpK_0'}{dT} = -0{,}0039 \text{ und } \frac{dpK_0''}{dT} = -0{,}0295 + 0{,}00012\,t. \qquad \text{(VIII, 31)}$$

Durch Einsetzen dieser Werte in (VIII, 30) erhält man für 18° Cels.:

$$Q_0' = -1{,}51 \text{ und } Q_0'' = -10{,}57 \text{ (grosse Kalorien).} \qquad \text{(VIII, 32)}$$

Die Wärmetönung bei der Abspaltung des ersten Wasserstoffions ist also nur klein. Dagegen ist die Wärmetönung bei der Abspaltung des zweiten Wasserstoffions gross und fast von derselben Grössenordnung wie die Neutralisationswärme der starken Säuren und Basen (13,7).

6. Die Konstitution des Glycins.

1. Über die Konstitution der zwei Glycinionen ist man kaum je in Zweifel gewesen. Das positive Glyciniumion

muss als $NH_3^+ \cdot CH_2 \cdot COOH$ und das negative Glycination als $NH_2 \cdot CH_2 \cdot COO^-$ aufgefasst werden. Dagegen liegt die Sache für das ungeladene Glycin anders. Lange Zeit hat man dieser Form die Konstitution $NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ zuerteilt. Neuere Untersuchungen[1] haben indessen gezeigt, dass das Glycin hauptsächlich als Amphoion $NH_3^+ \cdot CH_2 \cdot COO^-$ vorhanden sein muss.

Nach der alten Auffassung ist K′ die Dissoziationskonstante einer Ammoniumgruppe und K″ die Dissoziationskonstante einer Karboxylgruppe. Die Zahlenwerte von pK′ und pK″ (etwa 2,4 und 10,0) stimmen aber gar nicht mit dieser Auffassung überein. Denn für aliphatische Ammoniumgruppen liegen die pK-Werte gewöhnlich bei 9 bis 11 und für Karboxylgruppen bei 3 bis 5. Dagegen stimmen die gefundenen pK-Werte ausgezeichnet mit der neuen Ausfassung überein, wonach K′ die Dissoziationskonstante einer Karboxylgruppe und K″ die Dissoziationskonstante einer Ammoniumgruppe wird. In der Tat ist diese Erwägung ja auch ein Hauptargument für die neue Auffassung gewesen.

Die Temperaturabhängigkeiten von K′ und K″ sprechen auch für die neue Auffassung.

Die Dissoziationskonstanten von Karboxylsäuren sind gewöhnlich wenig temperaturempfindlich und die entsprechenden Dissoziationswärmen klein. Dass die 1. Dissoziationskonstante des Glycins in Gegensatz zu der 2. wenig temperaturempfindlich und die entsprechende Dissoziationswärme klein ist, spricht deshalb dafür, dass das erste Wasserstoffion von der Dissoziation einer Karboxylgruppe herrührt.

[1] E. Q. Adams, Journ. Amer. Chem. Soc. **38** (1916), 1503 und N. Bjerrum, Zeitschr. physik. Chem. **104** (1923), 147.

Die Basendissoziationskonstanten von Ammoniak und von Aminen sind gewöhnlich auch wenig temperaturempfindlich. Deshalb müssen die Säuredissoziationskonstanten des Ammoniumions und der substituierten Ammoniumionen eine starke Temperaturveränderlichkeit von ähnlicher Grösse wie die der Dissoziationskonstante des Wassers zeigen, und mit der Abdissoziierung eines Wasserstoffions einer Ammoniumgruppe muss eine Wärmetönung von ähnlicher Grösser wie die Neutralisationswärme starker Säuren und Basen (13,7 kcal.) verbunden sein. Nun ist gerade pK'' für Glycin stark temperaturveränderlich und die ihr entsprechende Dissoziationswärme gross (10,6 kcal.). Dieses spricht dafür, dass das zweite und letzte Wasserstoffion, das von dem Glyciniumion abgespalten wird, von seiner Ammoniumgruppe herrührt. I. M. Kolthoff[1] und später L. Ebert[2] haben aus der verschiedenen Temperaturveränderlichkeit der zwei Dissoziationskonstanten des Glycins auf ihre Zugehörigkeit zur Dissoziation der Karboxyl- und der Ammoniumgruppe geschlossen.

Die Werte für die Aktivitätskoeffizienten der Glycinionen, die in VIII, 3 berechnet wurden, sprechen auch für die neue Auffassung. Die berechneten pf-Werte sind nämlich ungewöhnlich klein. Für einwertige Ionen (abgesehen von den anormalen H^+- und OH^--Ionen) pflegt man in Formeln vom Typus

$$pf = A\sqrt{\mu} - B\mu, \qquad \text{(VIII, 33)}$$

B von der Grössenordnung 0,4 und in Formeln vom Typus

$$pf = A'\sqrt[3]{c}, \qquad \text{(VIII, 34)}$$

[1] I. M. Kolthoff, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **44** (1925), 68.
[2] L. Ebert, Zeitschr. physik. Chem. **121** (1926), 385.

A′ von der Grössenordnung 0,3 zu finden. Für die Glycinionen haben wir dagegen B-Werte von der Grössenordnung 0,7 und A′-Werte von der Grössenordnung 0,15 gefunden. Bei der Berechnung dieser Werte wurde indessen die Annahme gemacht, dass der Aktivitätskoeffizient des ungeladenen Glycinmoleküls gleich Eins ist. Ist nun das ungeladene Glycinmolekül ein Amphoion, so werden seine zwei räumlich getrennten Ladungen auf die umgebenden Ionen Kräfte ausüben. Dadurch entstehen zwei Wirkungen. Erstens wird der Aktivitätskoeffizient des Amphoions von den anwesenden Ionen verkleinert, und zweitens werden die Aktivitätskoeffizienten der vorhandenen Ionen von den anwesenden Ampholytmolekülen verkleinert. Die erste Wirkung bewirkt, dass der pf-Wert des Glycinmoleküls grösser als Null wird. Berücksichtigt man dies bei der Berechnung der pf-Werte der Glycinionen, so erhält man grössere und somit normalere pf-Werte. Die zweite Wirkung bedeutet, dass die Anwesenheit von Glycinmolekülen in einer Lösung auf die Aktivitätskoeffizienten der Ionen in derselben Richtung wie eine Vergrösserung der Ionenstärke wirkt.

Ist der Abstand zwischen den elektrischen Ladungen im Amphoion klein im Vergleich zu dem mittleren Abstand zwischen den Ionen und dem Durchmesser der Ionenatmosphären um die Ionen, so werden die oben genannten Wirkungen nur klein sein. In genügend verdünnter Lösung wird es deshalb erlaubt sein das Debye-Hückelsche Grenzgesetz zu verwenden, und die Aktivitätskoeffizienten als von der Bruttoladung der Moleküle und der Ionenstärke bestimmt zu betrachten. Wir meinen deshalb, dass unsere extrapolatorischen Bestimmungen von pK'_0 und pK''_0

für Glycin, die auf die Richtigkeit der Debye-Hückel'schen Grenzgesetze beruhen, zuverlässig sind.

Dagegen ist es theoretisch unrichtig gewesen Formeln für pK' und pK'' in stärkeren Lösungen aufzustellen, in welchen nur die Ionen- und nicht die Ampholyt-Konzentrationen berücksichtigt wurden. Zu unserer Entschuldigung haben wir nur anzuführen, dass die vorliegenden Messungen kaum erlauben exaktere Formeln abzuleiten.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

Bezeichnungen ... 3
Berichtigung ... 4
I. Übersicht ... 5

II. Untersuchungen über Kalomelelektroden ... 21
1. Allgemeines über die Ausführung der Potentialmessungen ... 21
2. Herstellung der Kalomelelektroden ... 23
3. Haltbarkeit der Kalomelelektroden ... 25
4. Spannungsunterschiede zwischen Kalomelelektroden mit Kaliumchloridlösungen verschiedener Konzentration ... 32
5. Temperaturkoeffizient der Kalomelelektroden ... 35

III. Untersuchungen über Flüssigkeitspotentiale ... 37
1. Herstellung der leitenden Verbindung zwischen den Lösungen 37
2. Berechnung der Flüssigkeitspotentiale ... 38
3. Eine Prüfung der Formel von Henderson ... 41
4. Eine Prüfung des Extrapolationsverfahrens von Bjerrum ... 50

IV. Messungen in Mischungen von Salzsäure und Alkalichloriden ... 51
1. Definition von Wasserstoffionenaktivität und von Normalwasserstoffelektrode ... 51
2. Messungen von Wasserstoffelektroden in Mischungen von Salzsäure und Kalium- oder Natriumchlorid gegen eine 0,1 molare KCl-Kalomelelektrode ... 54
A. Ausführung der Messungen ... 54
B. Messungsresultate ... 55
C. Vergleich mit älteren Messungen ... 65
3. Berechnung von E_0 ... 70
4. Praktische Interpolationsformeln für $E_{0,c}$ und pf_H, geltend bis c = 1,5 normal ... 76
5. Vergleich mit älteren Bestimmungen von E_0 ... 80

V. Messungen in Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd. Die Dissoziationskonstante des Wassers ... 83
1. Einleitung ... 83
2. Messungen von Wasserstoffelektroden in Mischungen von NaOH + NaCl, bzw. KOH + KCl gegen die 0,1 mol. KCl-Kalomelelektrode ... 84
A. Ausführung der Messungen ... 84
B. Die Messungsresultate ... 86
C. Vergleich mit älteren Messungen ... 93
3. Die Dissoziationskonstante des Wassers ... 96

Seite

4. Interpolationsformeln für die unvollständige Dissoziationskonstante und für die Konzentrationsdissoziationskonstante des Wassers bis zu hohen Konzentrationen geltend 99
5. Der Aktivitätskoeffizient des Hydroxylions 101
6. Die Neutralisationswärme 102
7. Übersicht über die älteren Bestimmungen der Dissoziationskonstante des Wassers 105
   A. Berechnung aus Messungen von Säure-Alkali-Ketten ... 105
   B. Berechnung aus der Leitfähigkeit des reinen Wassers .. 112
   C. Berechnung aus Hydrolysenmessungen 113
   D. Andere Verfahren 115

VI. Messungen in Phosphatgemischen. Die Dissoziationskonstanten der Phosphorsäure 115
1. Messungen 115
2. Die erste Dissoziationskonstante der Phosphorsäure 122
3. Vergleich mit älteren Bestimmungen 128
4. Die zweite Dissoziationskonstante der Phosphorsäure 129
5. Vergleich mit älteren Bestimmungen 135
6. Die dritte Dissoziationskonstante der Phosphorsäure 138
7. Vergleich mit älteren Bestimmungen 143
8. Die Aktivitätskoeffizienten der Phosphationen 146
9. Die Reaktion der Stammlösungen von primärem und von sekundärem Phosphat 148
10. Die drei Dissoziationswärmen der Phosphorsäure 150

VII. Messungen in Citratgemischen. Die Dissoziationskonstanten der Citronensäure 153
1. Messungen 153
2. Die Dissoziationskonstanten der Citronensäure 159
3. Vergleich mit älteren Bestimmungen 170
4. Die Aktivitätskoeffizienten der Citrationen 174
5. Die drei Dissoziationswärmen der Citronensäure 175

VIII. Messungen in Glycinlösungen. Die Dissoziationskonstanten des Glycins 176
1. Messungen 176
2. Die Dissoziationskonstanten des Glycins 185
3. Vergleich mit älteren Bestimmungen 197
4. Die Aktivitätskoeffizienten der Glycinionen 200
5. Die zwei Dissoziationswärmen des Glyciniumions 202
6. Die Konstitution des Glycins 202

Forelagt paa Mødet den 11. Maj 1928.
Færdig fra Trykkeriet den 31. Maj 1929.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **IX**, 2.

THE JET-WAVE

THEORY OF THE PERIODIC JET-WAVE

BY

JUL. HARTMANN

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1929

PREFACE

The present treatise contains a series of theoretical investigations on the properties of the jet-wave. The latter has during recent years achieved a certain significance through its various applications.[1] A special importance may be ascribed to the periodic jet-wave owing to the predominant part it plays in the jet-wave rectifier, the first high capacity mechanical rectifier ever produced.[2] The present paper in the main confines itself to this type of wave. In the first chapter the theory of a wave of small amplitude is considered. The latter theory permits a rather complete discussion of the properties of the wave under various conditions. Some of its results have already been stated in a previous Danish treatise (Nye Ensrettere og periodiske Afbrydere). For the sake of completeness and in order to have the said results

[1] The Jet-wave and its Applications. Paper read before Section G of the British Association at Glasgow, September 11, 1928. "Engineering" Sept. 14, 1928.

[2] 1) Nye Ensrettere og periodiske Afbrydere. Jul. Gjellerups Forlag, København 1918.

2) Development of the Jet-Wave Rectifier. Paper read before Section G of the British Association at Leeds, September 5, 1927. "Engineering" September 9 and 16, 1927.

3) Den konstruktive Udvikling af Straalebølgeensretteren. "Elektroteknikeren" Nr. 23 1927.

4) GÜNTHERSCHULZE: Die konstruktive Durchbildung des Quecksilber-Wellenstrahl-Gleichrichters. Elektrotechnische Zeitschrift 16. August 1928.

presented in a language generally known, the theory has here been given at full length, including the earlier results and some additional discussions. — In chapter II the complete theory of a jet-wave of partly arbitrary amplitude is represented and in addition it is shown how an approximate theory sufficient in most practical cases may be produced. Finally graphical methods for the production of pictures of the wave are considered. — In chapter III special properties of the jet-wave are made the subject of investigation and formulae for the electric resistance of the wave, for the heating of the same by an electric current etc. are derived. Finally, in an appendix, a preliminary test on the statements of the theory has been given.

In conclusion I desire to express my thanks to the Trustees of the Carlsberg Fund for having enabled me to take the time necessary for the completion of the work.

Physical Laboratory II, The Royal Technical College.
Copenhagen, October 1928.

Jul. Hartmann.

CHAPTER I

The Jet-Wave of small Amplitude.

1. The Jet-Wave.

If the nozzle N of a liquid jet is moved to and fro perpendicularly to the axis of the nozzle, the jet assumes the shape of the wave-line indicated in fig. 1. The jet thus deformed is called a jet-wave. In the case considered the wave is produced in the following way. The individual jet-particle will, in passing the nozzle, assume the velocity of the same and keep it on its way onward together with its original velocity i. e. that of the original jet. It will therefore follow a straight line, say ab in fig. 1, which forms a certain angle θ with the direction of the axis of the original jet depending on the velocity of the nozzle at the moment of departure of the particle. The direction thus varies from particle to particle. If the nozzle performs harmonic oscillations, the direction will also vary in a har

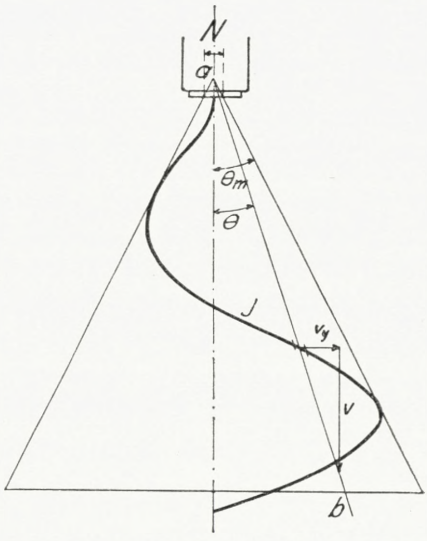


Fig. 1. Jet-Wave produced by an oscillating Nozzle.

monic way and the consecutive particles must arrange themselves along a simple wave-line, the amplitude of which increases proportionally to the distance from the nozzle (or nearly so). The jet-wave moves on as a unity with the velocity v of the original jet. Its wave-length is obviously determined by

$$\lambda = v \cdot T, \tag{1}$$

if T is the period of the oscillations of the nozzle.

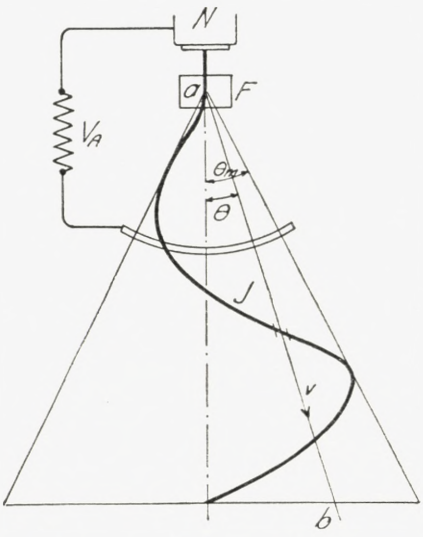


Fig. 2. Jet-Wave electromagnetically produced.

Now, if the jet is made of an electrically conductive liquid, say mercury, a jet-wave may be produced in another very simple way indicated in fig. 2. The jet J passes a constant magnetic field F, the lines of force of which are perpendicular to the jet and in the figure also to the plane of the picture. An alternating current, the auxiliary current, supplied by a suitable transformer V_A, is passed through that part of the jet which is inside the field at any time. The current may be led into and out of the jet through the nozzle and a special electrode, the auxiliary electrode, touching the jet. Owing to the interaction between the current and the field the consecutive particles will be attacked by a periodic, mechanical force which is nearly perpendicular to the jet and to the magnetic field, thus situated in the plane of the picture. Accordingly they will be sent out along a line of a direction θ varying periodically with the time as in the former case,

and consequently a similar wave will be produced. Obviously, instead of employing a constant field and an alternating current, an alternating field in interaction with a constant current may as well be employed for the production of the wave. The subject of the present paper is mainly the theory of the electromagnetically produced periodic jet-wave.

2. The Jet-Wave with small Amplitude and a laminar Field.

In the first instance we shall confine ourselves to waves of such small amplitude that the mechanical force produced through the interaction of field and current may be considered as perpendicular to the axis of the original jet during the whole passage of a particle through the field. Furthermore we will assume that the extension dl fig. 3 of the field in the direction of the original jet is small compared to the wave-length. This is the same as to assume that the current may be considered constant during the passage of a small particle Δx of the jet. Finally we shall base the following theory on the supposition of the individual particles moving independently of each other. We shall thus neglect the cohesion and friction between the particles of the jet.

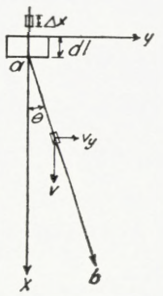


Fig. 3. Theory of the Jet-Wave with small Amplitude.

The mechanical force acting on the particle Δx passing the field at the moment t_0 is

$$K = \frac{1}{10} i_{t_0} \cdot H_{t_0} \cdot \Delta x \tag{1}$$

provided H_{t_0} is the intensity of the field and i_{t_0} the value of the current at the said moment. We shall thus preliminarily

assume that both vary with the time. As indicated the force is perpendicular to the original jet, that is to say, to the x-axis in fig. 3. During the passage it will give the particle considered a velocity v_y perpendicular to the said axis determined by

$$m \cdot \Delta x \cdot v_y = K \cdot \frac{dl}{v} \tag{2}$$

m indicating the mass per cm of the original jet, and $\frac{dl}{v}$ being the time which the passage takes. From (1) and (2) is found

$$v_y = \frac{1}{10} \cdot i_{t_0} \cdot H_{t_0} \cdot \frac{dl}{m \cdot v}. \tag{3}$$

The direction of the path of the particle after the field is left is determined by

$$tg\,\theta = \frac{v_y}{v} = \frac{1}{10} \cdot i_{t_0} \cdot H_{t_0} \cdot \frac{dl}{m\,v^2}. \tag{4}$$

The coordinates of the particle at the moment t ($t > t_0$) are

$$x = v\,(t - t_0) \tag{5}$$

and

$$y = v_y \cdot (t - t_0) \tag{6}$$

from which

$$y = \frac{v_y}{v} \cdot x = \frac{1}{10}\, i_{t_0} \cdot H_{t_0} \cdot \frac{dl}{m\,v^2} \cdot x. \tag{7}$$

If the field is constant and its intensity equal to H and if the current varies with time according to

$$i = f(t) \tag{8}$$

(7) becomes

$$y = \frac{1}{10}\, \frac{H\,dl}{m\,v^2} \cdot x \cdot f(t_0). \tag{9}$$

The equation of the wave line at an arbitrary moment t is found by eliminating t_0 from (9) and (5). It is

$$y = \frac{1}{10}\,\frac{H\,dl}{m\,v^2}\cdot x\cdot f\left(t-\frac{x}{v}\right). \tag{10}$$

In the following way it is seen from (10) that the wave proceeds in the direction of the x-axis with the velocity v, thus the velocity of the original jet. The intersection with the x-axis is determined by

$$f\left(t-\frac{x}{v}\right) = 0. \tag{11}$$

If now $t-\frac{x}{v} = a$ is a value satisfying (11), it follows that after the lapse of dt the point of intersection has been moved forward by dx where

$$dt-\frac{dx}{v} = 0. \tag{12}$$

from which

$$\frac{dx}{dt} = v. \tag{13}$$

The expression (10) may also be looked on as representing the motion of the point of intersection between the jet-wave and a line or plane perpendicular to the x-axis at a distance x from the field. It is seen that the said motion is given by just the same function of time as the current, only it is delayed by $\frac{x}{v}$ seconds in relation to the current.

The motion thus pictures the current. On this fact the jet-wave oscillograph is based. In the latter an image of the jet-wave is projected on to a wall parallel to the plane of the wave. In the wall is a slit perpendicular to the axis of the original jet. Behind the slit a photographic plate or film is moved with constant velocity in a direction perpendicular to the slit. On the plate the projection thus traces a picture of the current passed through the jet.

3. The Wave produced by a simple alternating Current.

We shall now consider some few particular cases. In the first instance we shall assume the wave to be produced by a simple alternating current.

$$(1) \qquad i = I \sin \omega t = I \sin \frac{2\pi}{T} t.$$

The equation of the jet-wave then becomes

$$(2) \qquad y = \frac{1}{10} \frac{HI}{m v^2} \cdot dl \cdot x \cdot \sin \omega \left(t - \frac{x}{v} \right).$$

The expression obviously represents a sine-shaped wave fig. 4 which travels on with the velocity v, the amplitude at the same time increasing proportionally to the distance from the field, that is to say, the starting-point of the wave. During its motion the wave-tops touch the two lines

$$(3) \qquad y = \pm \frac{1}{10} \frac{HI}{m v^2} \cdot dl \cdot x,$$

which form an angle θ_m with the axis of the original jet given by

$$(4) \quad tg\, \theta_m = \pm \frac{1}{10} \frac{HI}{m v^2} \cdot dl = \pm \alpha.$$

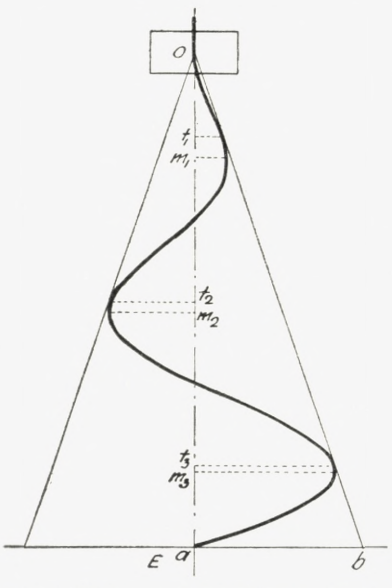


Fig. 4. Wave produced by a simple alternating Current.

Obviously (3) represents the lines which the jet would stationarily follow if direct currents $\pm I$, thus currents equal to the maximum value of the alternating current, were sent through the jet. Generally $tg\, \theta_m$ found from (4) is taken to measure the amplitude of the jet-wave and is denoted by α. If introduced in (2) this latter expression becomes

$$y = \alpha x \cdot \sin \omega \left(t - \frac{x}{v} \right), \tag{5}$$

while the equations of the lines limiting the wave track may be written

$$y = \pm \alpha x. \tag{6}$$

From (5) is seen that the wave will, at a given moment, cut the x-axis in a series of points, the zero-points, determined by

$$\sin \omega \left(t - \frac{x}{v} \right) = 0. \tag{7}$$

Obviously these points are situated at a distance from each other given by

$$\frac{\lambda}{2} = v \cdot \frac{T}{2}. \tag{8}$$

λ is called the wave-length of the wave. On the other hand it is seen from (5) and (6) that the points t_1, t_2, t_3, fig. 4, at which the wave touches the lines (6) are determined by

$$\sin \omega \left(t - \frac{x}{v} \right) = 1. \tag{9}$$

They are thus to be found half-way between the consecutive zero-points of the wave. The tops of the wave, m_1, m_2, m_3, fig. 4, that is to say the points at which $\frac{dy}{dx} = 0$, are situated a little farther on in the direction of the motion. In order to see this we may preferably consider the wave at the moment $t = 0$. At this juncture $\frac{dy}{dx} = 0$ at the points determined by

$$tg \frac{\omega x}{v} = -\frac{\omega x}{v}. \tag{10}$$

As known, this equation is solved graphically by finding the point of intersection between the curves

$y = tg\frac{\omega x}{v}$ and $y = -\frac{\omega x}{v}$. It is seen that the solutions are given by

$$\frac{\omega x}{v} = p \cdot \frac{\pi}{2} + \delta, \tag{11}$$

where p stands for the odd numbers 1, 3, 5 . . . while δ is a quantity which tends to zero and is the less the higher the number p. From (11) follows

$$x = p \cdot \frac{\lambda}{4} + \frac{\delta}{\pi} \cdot \frac{\lambda}{2}, \tag{12}$$

while the zero-points in the case considered are given by

$$x = p' \cdot \frac{\lambda}{2}, \tag{13}$$

where p' indicates the numbers 0, 1, 2, 3 . . .

The expression (2) may, as indicated above, be considered as describing the motion of the point of intersection between the wave and a plane at a distance x from the field and perpendicular to the axis of the original jet. It is seen that the said point performs harmonic vibrations. The zero-point of the latter is the point of intersection with the original jet. The vibrations are of course synchronous with the alternating current from which the wave originates. But they are delayed in phase with regard to the current, and the phase-lagging is

$$\varphi = \omega \frac{x}{v} = 2\pi \cdot \frac{x}{\lambda}. \tag{14}$$

From (14) it is seen that the vibrating point of intersection will pass the zero-point simultaneously with the current at a series of distances of the plane given by

$$2\pi \cdot \frac{x}{\lambda} = p \cdot \pi \tag{15}$$

or by

(16) $$x = p \cdot \frac{\lambda}{2},$$

where p indicates the numbers 1, 2, 3, 4 . . . The points determined by (16) may be called the nodes. With a short field they thus form a series of points separated by the constant distance $\frac{\lambda}{2}$. Obviously, if the wave is produced by a current $i = I \sin \omega t$, being zero at the moment $t = 0$, the nodes are simply determined by the points of intersection between the x-axis and the wave at the moment $t = 0$.

It should be noted that the wave considered in the present paragraph might as well have been produced by intersection of an alternating field and a constant current flowing in the jet.

On the vibratory motion of the hitting point of the jet-wave in a plane perpendicular to the axis of the original jet, and on the easily adjustable phase-displacement between the said motion and the current by which the wave is produced, the jet-wave commutators and rectifiers are based. The commutator generally serves for commutation of a voltage synchronous with the said current. The commutation is, as a rule, to take place nearly at the moment at which the voltage changes its sign. This is achieved by moving the commutator-electrode, consisting of two insulated parts symmetrically placed with regard to the axis of the jet-wave, in the direction of the said axis.

4. Geometrical Construction of the Jet-Wave.

From the expressions (2) and (4) in the previous paragraph it is seen that the angle θ which the path of the consecutive jet-particles forms with the axis of the original jet varies periodically with time according to the expression

(1) $$tg\,\theta = tg\,\theta_m \cdot \sin \omega t$$

a suitable zero-point for the time being assumed. It is therefore a simple matter to construct the paths of a series

of consecutive particles. In fig. 5 this has been done in an easily comprehensible way for 16 particles following each other with a time-difference $\frac{T}{16}$. The paths are marked 0, 1, 2 ... 16. Now let the first particle 0 have reached the

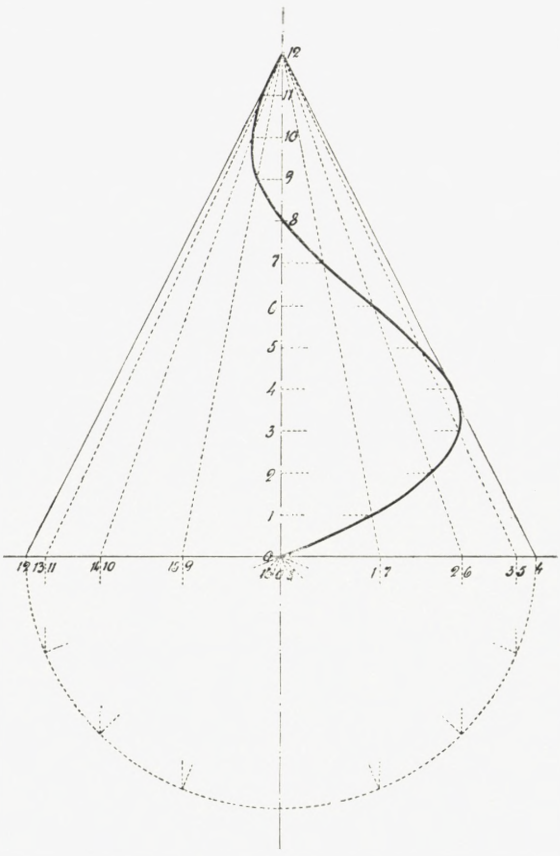


Fig. 5. Construction of Jet-Wave.

point 0 of the axis at a given moment. The next particle 1 will then be $\frac{\lambda}{16}$ behind the particle 0 on track 1, the particle 2 again $\frac{\lambda}{16}$ behind particle 1 on path 2 and so on. In this way a series of points of the wave at the moment considered is found, and the wave itself is easily traced. The picture in fig. 5 does not, however, give a true

conception of an electromagnetically produced wave with an amplitude of the size shown. For the theory on which the construction is based holds good only for quite small amplitudes. The figure is therefore merely to be taken as illustrative of the way of constructing waves with small amplitudes.

5. The Jet-Wave in the Case of alternating Current and alternating Field.

If both current and field vary periodically say according to

$$i = I \sin \omega t \tag{1}$$

$$H = H_0 \sin (\omega t + \varphi) \tag{2}$$

it is found from the general theory in paragraph 2 that the wave produced may be represented by

$$y = \frac{2}{10} \frac{I H_0}{m v^2} \cdot dl \cdot x \cdot \cos \varphi + \frac{1}{20} \frac{I H_0}{m v^2} \cdot dl \cdot x \cdot \sin \left[2 \omega \left(t - \frac{x}{v} \right) + \varphi - \frac{\pi}{2} \right]. \tag{3}$$

From this expression it is seen that a wave is formed which has half the wave-length of that produced by a constant field. The wave proceeds in a direction which forms an angle θ_0 with the direction of the original jet determined by

$$tg\, \theta_0 = \frac{2}{10} \frac{I H_0}{m v^2} \cdot dl \cdot \cos \varphi . \tag{4}$$

The angle is thus zero for $\varphi = \frac{\pi}{2}$. In that case the wave becomes

$$y = \frac{1}{20} \frac{I H_0}{m v^2} dl \cdot x \cdot \sin 2 \omega \left(t - \frac{x}{v} \right) \tag{5}$$

and moves on in the direction of the original jet.

It is seen that the deflection θ_0 or rather $tg\, \theta_0$ might

be taken as a measure of $\cos\varphi$. An indicator for phase-displacement might obviously be based on the relation (4).

6. Jet-Wave produced by a direct Current and a rotating Field.

Finally we shall consider the wave produced if a direct current I_0 is sent throught the jet while the latter with the original direction x, fig. 6, passes a rotating field H_0 of the period T, thus of the cyclic frequency $\omega = \frac{2\pi}{T}$. We may assume that direction of rotation as positive which seen against the positive direction of the x-axis coincides with that of a watch. With a field rotating in a positive direction the mechanical motive force $F = \frac{1}{10} I_0 H_0$ acting on one cm of the jet is delayed with regard to the field-vector by the angle $\frac{\pi}{2}$.

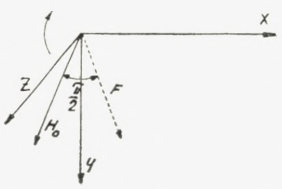


Fig. 6. Theory of Wave produced by direct Current in Interaction with a rotating Field.

The field may be produced by means of two periodic fields in the direction of the y-axis and z-axis respectively. The two component fields may be represented by

$$H_y = H_0 \cdot \cos \omega t \tag{1}$$

$$H_z = H_0 \sin \omega t . \tag{2}$$

Each field produces its motion and the actual motion is the resultant of the two. The problem has thus in a way already been solved. The two component waves are

$$y = \frac{1}{10} \frac{I_0 H_0}{m v^2} \cdot dl \cdot x \cdot \sin \omega \left(t - \frac{x}{v} \right) \tag{3}$$

$$z = \frac{1}{10} \frac{I_0 H_0}{m v^2} \cdot dl \cdot x \cdot \cos \omega \left(t - \frac{x}{v} \right) . \tag{4}$$

The resultant wave, obviously, has the shape of a screw-line with a radius increasing in proportion to the distance

x from the field. Its point of intersection with a plane perpendicular to the x-axis traces a circle with the radius

$$r = \frac{1}{10}\frac{I_0 H_0}{m v^2}\cdot dl\cdot x. \tag{5}$$

The radius to the point of intersection is delayed with regard to the motive force by the angle

$$\varphi = \frac{x}{\lambda}\cdot 2\pi. \tag{6}$$

On the motion here considered the rotating jet-wave commutator is based.

7. Jet-Wave of small Amplitude with non-laminar Field.

We now proceed to consider the wave with a field of an extension L which is not small compared to the wave-length λ. The amplitude again is assumed to be relatively small as in the previous cases and again a current $i = I \sin \omega t$ is sent through the jet. One way of treating the problem is to divide the field into laminae dl as indicated in fig. 7 and to sum up the deviations Δy to which the said laminae give rise. The total deflection at a distance x from the entrance of the field and inside the same, $x < L$, is thus, according to the theory given above, determined by

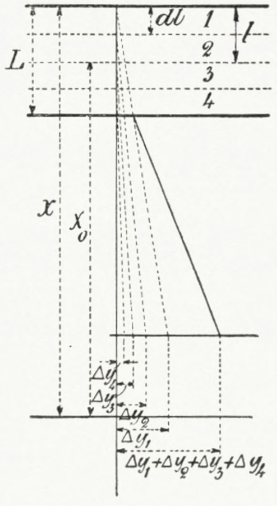


Fig. 7. Theory of Wave with non-laminar Field.

$$y = \frac{1}{10}\frac{IH}{m v^2}\int_0^x (x-l)\sin\omega\left(t-\frac{x-l}{v}\right)dl. \tag{1}$$

Outside the field the deviation is given by

$$(2) \qquad y = \frac{1}{10} \frac{IH}{m v^2} \int_0^L (x-l) \sin \omega \left(t - \frac{x-l}{v} \right) dl.$$

In both cases l indicates the distance from the entrance of the field, which is assumed homogeneous, to the arbitrary lamina dl.

8. The Jet-Wave inside the Field.

From (1) in paragraph 7 is found by integration

$$(1) \qquad y = \frac{1}{10} \frac{IH}{m v^2} \sqrt{A^2 + B^2} \sin (\omega t - \varphi)$$

where

$$(2) \qquad A = \frac{\omega x}{v} \sin \frac{\omega x}{v} + \cos \frac{\omega x}{v} - 1$$

$$(3) \qquad B = \frac{\omega x}{v} \cos \frac{\omega x}{v} - \sin \frac{\omega x}{v}$$

$$(4) \qquad tg \varphi = -\frac{B}{A}.$$

Again the point of intersection of the wave with a plane perpendicular to the original jet will vibrate synchronously with the alternating current but lagging in phase with regard to the same. The point will pass the zero-point simultaneously with the current at a series of positions x of the said plane, the nodes, represented by

$$(5) \qquad tg \frac{\omega x}{v} = \frac{\omega x}{v}.$$

The nodes are, thus, no longer equidistant. Practically, however, they become so at greater distances from the entrance to the field, as will be seen from the well-known graphical way of solving (5). The final distance between two nodes, is, as with a short field,

$$(6) \qquad \frac{\lambda}{2} = v \frac{T}{2}.$$

The amplitude-curves, that is to say, the curves inside which the wave proceeds, are given by

$$(7) \qquad \begin{aligned} y &= \pm\frac{1}{10}\,\frac{IH}{m\,v^2}\cdot\sqrt{A^2+B^2} = \\ &\pm\frac{1}{10}\,\frac{IH}{m\,\omega^2}\sqrt{(\beta'-\sin\beta')^2+(1-\cos\beta')^2}, \end{aligned}$$

β' being introduced for $\frac{\omega x}{v}$. Obviously with increasing distance x the curves approach the two straight lines

$$(8) \qquad y = \pm\frac{1}{10}\,\frac{IH}{m\,\omega^2}\cdot\beta'.$$

A good approximation is

$$(9) \qquad y = \pm\frac{1}{10}\,\frac{IH}{m\,\omega^2}(\beta'-\sin\beta').$$

The curve $y=\beta'-\sin\beta'$ is shown in fig. 8. It forms a kind of staircase profile ascending along the line $y = \frac{1}{10}\,\frac{IH}{m\,\omega^2}\beta'$, and having horizontal tangents at the equidistant points

$$(10) \qquad \beta' = 0,\ 2\pi,\ 4\pi \ldots$$

or at distances from the entrance to the field given by

$$(11) \qquad x = 0,\ \lambda,\ 2\lambda \ldots$$

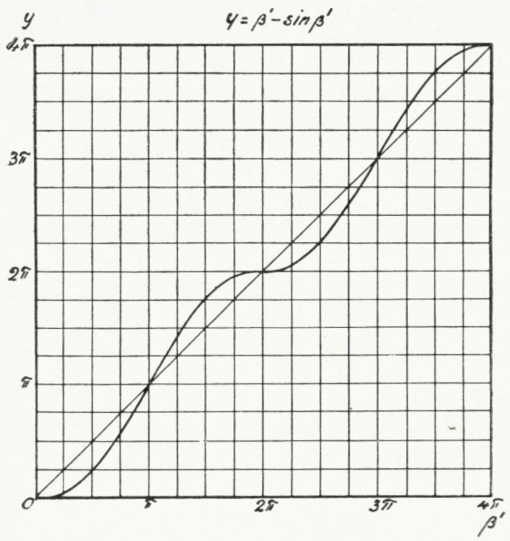


Fig. 8. Amplitude-Curve for Wave inside the Field.

The same is true for the curve represented by the exact expression (7). We may conclude that if the field is cut off at one of the distances given by (11), we shall obtain a wave with a constant amplitude outside the field.

9. The Jet-Wave outside the Field.

For the jet-wave outside the field the following expression is found by integration of (2) paragraph 7:

$$y = \frac{2}{10}\frac{IH}{m\omega^2}\left[\left(\frac{\omega\frac{L}{2}}{v}\cos\frac{\omega\frac{L}{2}}{v} - \sin\frac{\omega\frac{L}{2}}{v}\right)\cos\omega\left(t - \frac{x-\frac{L}{2}}{v}\right) + \frac{\omega\left(x-\frac{L}{2}\right)}{v}\sin\frac{\omega\frac{L}{2}}{v}\sin\omega\left(t-\frac{x-\frac{L}{2}}{v}\right)\right]. \tag{1}$$

For $x = L$ this expression gives the same value for y as does the formula (7) paragraph 8 for the wave inside the field. It shows that the motion of the point of intersection with a plane perpendicular to the original jet is synchronous with the current by which the wave is produced. The phase-lagging, however, is now given by

$$\varphi = \varphi' - \frac{\omega\left(x-\frac{L}{2}\right)}{v}, \tag{2}$$

where

$$tg\,\varphi' = \frac{\frac{\omega\frac{L}{2}}{v}\cos\frac{\omega\frac{L}{2}}{v} - \sin\frac{\omega\frac{L}{2}}{v}}{\frac{\omega\left(x-\frac{L}{2}\right)}{v}\sin\frac{\omega\frac{L}{2}}{v}} \tag{3}$$

or

$$tg\,\varphi' = \frac{\gamma\frac{\pi}{2}\cos\gamma\frac{\pi}{2} - \sin\gamma\frac{\pi}{2}}{\beta\pi\sin\gamma\frac{\pi}{2}}, \tag{4}$$

if the length of the field measured with $\frac{\lambda}{2}$ as unit is indicated by γ and if the distance from the centre of the

field to the plane measured in the same unit, thus $\frac{x-\frac{L}{2}}{\frac{\lambda}{2}}$, is denoted by β. We shall now discuss the wave considered in detail.

10. Amplitude of Wave outside the Field.

As will be seen, the amplitude-curve may be expressed by

$$(1)\quad y = \frac{2}{10}\,\frac{IH}{m\omega^2}\cdot\sqrt{\left(\gamma\frac{\pi}{2}\cos\gamma\frac{\pi}{2}-\sin\gamma\frac{\pi}{2}\right)^2+\left(\beta\pi\sin\gamma\frac{\pi}{2}\right)^2}.$$

With increasing distance β from the centre of the field (1) tends to

$$(2)\qquad y = \frac{2}{10}\cdot\frac{IH}{m\omega^2}\beta\cdot\pi\cdot\sin\gamma\frac{\pi}{2}$$

or to

$$(3)\qquad y = \frac{1}{10}\,\frac{IH}{mv^2}\cdot L\cdot x_0\,\frac{\sin\gamma\frac{\pi}{2}}{\gamma\frac{\pi}{2}},$$

x_0 standing for $x-\frac{L}{2}$.

This expression may be compared with the formula for the amplitude with a short field, thus with (3) paragraph 3. The two expressions are identical apart from the factor $\frac{\sin\gamma\frac{\pi}{2}}{\gamma\frac{\pi}{2}}$ provided the distances, in the case of the non-laminar field, are measured from the centre of the field. Thus at greater distances the formula corresponding to a short field may be used provided the result is reduced by applying the factor

$$(4)\qquad F = \frac{\sin\gamma\frac{\pi}{2}}{\gamma\frac{\pi}{2}}.$$

With special extensions of the field particular waves are obtained. If for instance γ assumes such values that the first member under the square root in (1) vanishes, that is to say, if

$$tg\,\gamma\frac{\pi}{2} = \gamma\frac{\pi}{2}, \tag{5}$$

then (2) is exactly true for all distances β and the phase-displacement φ', (3) paragraph 9, also vanishes so that the whole phase-lagging is that expressed by $\frac{\omega\left(x-\frac{L}{2}\right)}{v}$. In the said case, therefore, the wave is identical with the wave with a short field, the length dl of which is determined by

$$dl = L\frac{\sin\gamma\frac{\pi}{2}}{\gamma\frac{\pi}{2}}. \tag{6}$$

The first length of the field satisfying (5) is obviously determined by a value of $\gamma\frac{\pi}{2}$ somewhat smaller than $3\frac{\pi}{2}$ thus by γ a little smaller than 3.

If on the other hand γ has such a value that

$$\sin\gamma\frac{\pi}{2} = 0 \tag{7}$$

thus if γ is equal to 2, 4, 6 etc. then

$$y = \frac{1}{10}\frac{IH}{m\,v^2}\cdot\frac{\gamma}{\pi}\cdot\left(\frac{\lambda}{2}\right)^2. \tag{8}$$

That is to say, the amplitude is constant outside the field as predicted in paragraph 8. At the same time $tg\,\varphi' = \infty$ or $\varphi' = p\cdot\frac{\pi}{2}\cdot(p = 1,\ 3,\ 5\ \ldots)$ and the formula for the wave becomes

$$(9) \qquad y = \frac{1}{10}\,\frac{IH}{m\,v^2}\cdot\frac{\gamma}{\pi}\cdot\left(\frac{\lambda}{2}\right)^2\cos\omega\left(t-\frac{x_0}{v}\right).$$

A wave with constant amplitude may thus be electromagnetically produced, but a rather long field must be employed. It is easy to see how the amplitude becomes constant. The shortest field giving the wave in question is just a wave-length λ. It thus takes a particle a period to pass the field. The velocity in the positive direction of the y-axis which the particle obtains during the one half of the passage is therefore lost during the other. So the particle arrives at the boundary of the field with no velocity perpendicular to the direction of the original jet. But obviously it arrives with a certain deviation, the deviation due to the first half of the field not being compensated by the opposite deviation to which the second half gives rise, simply because the latter part of the field is closer to the exit of the field than the former.

11. The Variation of the Amplitude with the Extension of the Field at a given Distance from the Centre of the Field.

In addition to the general discussion in the preceding paragraph we may consider the variation of the amplitude with the extension of the field at a given distance from the centre of the field. We may in (1) paragraph 10 write

$$(1) \qquad \gamma\frac{\pi}{2} = \gamma' \quad \text{and} \quad (2) \quad \beta\pi = \beta'$$

with which notations the amplitude is

$$(3) \qquad y = \frac{2}{10}\,\frac{IH}{m\,\omega^2}\cdot\sqrt{(\gamma'\cos\gamma' - \sin\gamma')^2 + (\beta'\sin\gamma')^2}.$$

We find that y is minimum for the values of γ' given by

(4) $$\sin \gamma' = 0$$

or for

(5) $$L = p \cdot \lambda \, (p = 1, 2, 3 \ldots)$$

thus for the values of L giving waves of constant amplitude, the latter, as shown, being expressed by

(6) $$y = \frac{1}{10} \frac{IH}{m v^2} \cdot \frac{\gamma}{\pi} \cdot \left(\frac{\lambda}{2}\right)^2.$$

The amplitude is maximum for the field-extensions determined by

(7) $$(\beta'^2 - \gamma'^2) \cos \gamma' + \gamma' \sin \gamma' = 0$$

thus for

(8) $$tg \, \gamma' = \frac{\gamma'^2 - \beta'^2}{\gamma'}.$$

The equation (8) may be solved graphically by determining the points of intersection between the two curves

(9) $$y' = tg \, \gamma'$$

and

(10) $$y = \frac{\gamma'^2 - \beta'^2}{\gamma'} = \gamma' \left(1 - \left(\frac{\beta'}{\gamma'}\right)^2\right).$$

If for instance $\beta' = \pi \beta = 3\pi$, corresponding to the amplitude being considered at a distance $\frac{3\lambda}{2}$ from the centre of the field, it is found that the amplitude is maximum for values of γ' close to $\frac{\pi}{2}$ and $\frac{3\pi}{2}$ thus for extensions L nearly equal to $\frac{\lambda}{2}$ and $\frac{3\lambda}{2}$. In both cases the amplitude is about the same, namely approximately

(11) $$y = \frac{2}{10} \frac{IH}{m \omega^2} \cdot \sqrt{1 + \beta'^2}.$$

thus for $\beta' = 3\pi$ very nearly

(12) $$y = \frac{2}{10} \frac{IH}{m \omega^2} \cdot 3\pi = \frac{1}{10} \frac{IH}{m v^2} \cdot \frac{3}{2\pi} \cdot \lambda^2.$$

Finally the amplitude in the case considered is maximum for a value of γ' somewhat greater than $\frac{5\pi}{2}$. This is seen from fig. 9 representing the graphical solution of (8) with regard to the root considered. It is seen that the solution is $\gamma' = 20.95 \cdot \frac{\pi}{2}$ corresponding to $L = 5.24 \frac{\pi}{2}$.

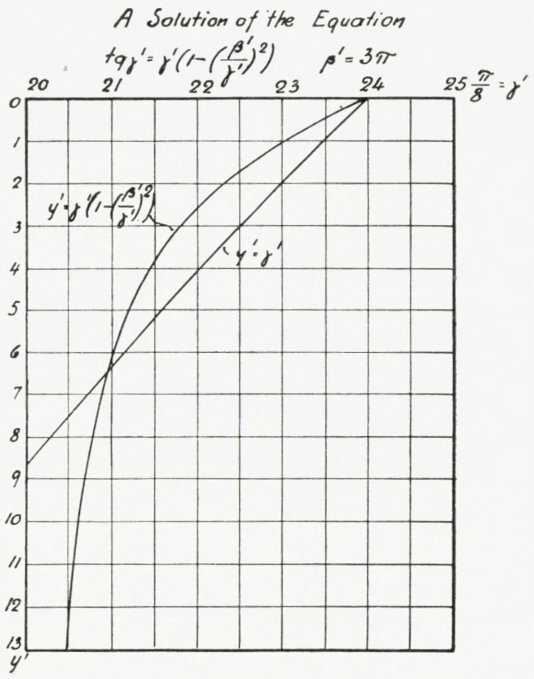


Fig. 9. Graphical Solution of Maximum-Problem.

In fig. 11 a complete graphical representation of the variation of the amplitude with γ' is given for $\beta' = 3\pi$ ($\beta = 3$). All three maximum-values of the amplitude are very nearly identical. The value of the minimum-amplitude increases according to a straight line. From these facts it follows that the difference between maximum and minimum becomes the less the greater the extension of

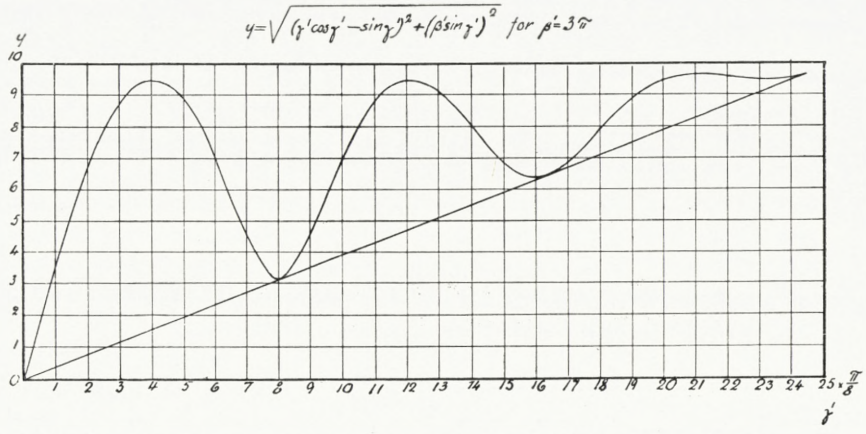


Fig. 10. Variation of Amplitude with Field-Extension, $\beta' = 3\pi$.

the field. Furthermore the conclusion may be drawn from fig. 10 that if the greatest possible amplitude with the cheapest possible magnet is aimed at, an extension of the field equal to $\frac{\lambda}{2}\left(\gamma' = \frac{\pi}{2}\right)$ should be chosen.

12. Position of the Nodes with Fields of various Extensions.

We may finally discuss the positions of the nodes in their dependency of the extension of the field. According to paragraph 9, (2) the nodes are determined by

$$(1) \qquad \varphi = \varphi' - \beta' = p \cdot \pi \, (p = 0, 1, 2, 3, \ldots),$$

where with the notation in the previous paragraph

$$(2) \qquad tg\, \varphi' = \frac{\gamma' \cos \gamma' - \sin \gamma'}{\beta' \sin \gamma'}.$$

The nodes are thus determined by

$$(3) \qquad tg\, \beta' = \frac{\gamma' \cos \gamma' - \sin \gamma'}{\beta' \sin \gamma'}.$$

The values of β' satisfying (3) are found graphically as points of intersection between

$$(4) \qquad y' = \frac{c}{\beta'} \quad \text{and} \quad (3) \quad y' = tg\, \beta',$$

where

$$c = \frac{\gamma' \cos \gamma' - \sin \gamma'}{\sin \gamma'}.$$

In fig. 11 the solution is given for a series of values of $\gamma' = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{L}{\frac{\lambda}{2}}$. For $\gamma' = 0\,(L = 0)$, c assumes the form $\frac{0}{0}$. The value is, however, easily seen to be 0. The nodes are thus determined as the points of intersection between the axis of abscissae and the tangent-curves or by $\beta' = \pi\beta = p\pi$, $(p = 1, 2, 3, \ldots)$ corresponding to distances from the field

equal to $\frac{\lambda}{2}$, $\frac{2\lambda}{2}$, $\frac{3\lambda}{2}$ and so on, as already found in the discussion of the wave with a short field. If now the length

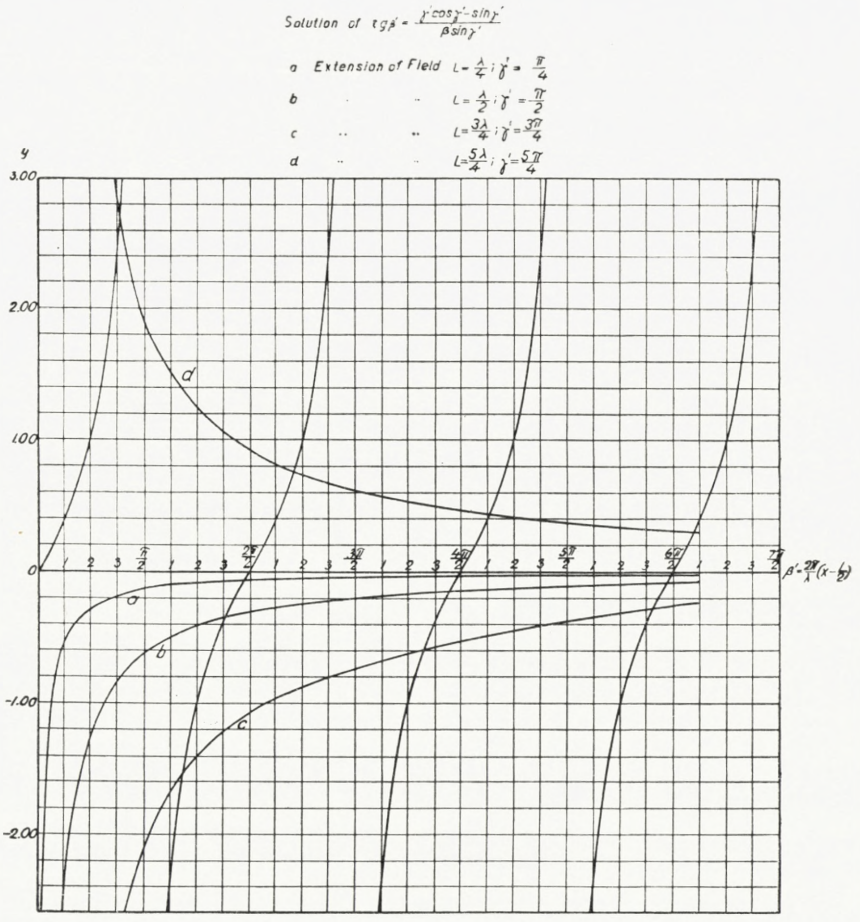


Fig. 11. Graphical Determination of the Nodes.

of the field is increased, c will become, and remain, negative and numerically increase steadily as long as

$$\gamma' < \pi$$

that is to say as long as

$$L < \lambda .$$

The positions of the nodes are determined by the points of intersection between the tangent-curves and hyperbolas situated below the positive part of the axis of abscissae.

In fig. 11 the hyperbolas are drawn corresponding to $\gamma' = \frac{\pi}{4}$ (a), $\gamma' = \frac{\pi}{2}$ (b), and $\gamma' = 3\frac{\pi}{4}$ (c) or to L equal to $\frac{\lambda}{4}$, $\frac{\lambda}{2}$ and $\frac{3\lambda}{4}$ respectively. It should be noted that the distances of the nodes from the centre of the field are approximately the same as with a short field all up to $L = \frac{3\lambda}{4}$ or even above. This is especially true for the nodes at greater distances from the field. For $\gamma' = \pi\,(L = \lambda)$, $tg\,\varphi'$ is ∞ thus $\varphi' = (2p_1 + 1)\cdot\frac{\pi}{2}$ where p_1 stands for 1, 2, 3 ... The positions of the nodes are now determined by

$$\varphi = (2p_1 + 1)\cdot\frac{\pi}{2} - \beta' = p\pi, \tag{6}$$

from which

$$\beta = \frac{2(p_1 - p) + 1}{2} = \frac{2p_2 + 1}{2} = \frac{\beta'}{\pi}, \tag{7}$$

where p_2 stands for 1, 2, 3 ... The nodes are thus all displaced by $\frac{\lambda}{4}$ with regard to the positions with a short field. This is also seen from fig. 11 if we imagine the hyperbolas extended infinitely. Now if γ' is increased beyond π (L beyond λ), c becomes positive and the hyperbola $y' = \frac{c}{\beta'}$, is situated above the axis of abscissae. For $\gamma' = \frac{5}{4}\pi\left(L = \frac{5}{4}\lambda\right)$ the hyperbola is d fig. 11. Again the nodes are distributed approximately as with a short field. The constant c remains positive until the first of the field-extensions (greater than 0) which satisfy

$$tg\,\gamma' = \gamma' \tag{8}$$

is reached. At the said extension L, which is a little less than $\frac{3}{2}\lambda$, the nodes are distributed exactly as in the case of a short field. If the extension is made still greater the constant c again becomes negative and so on.

In tab. I which is derived from fig. 11 the distances β_1, β_2, β_3 from the centre of the field of the three first nodes are given corresponding to four values of the field-extension.

Table I.

L	β_1	β_2	β_3	$\beta_2 - \beta_1$	$\beta_3 - \beta_2$
0	1.000	2.000	3.000	1.000	1.000
$\frac{\lambda}{4}$	0.981	1.988	2.994	1.007	1.006
$\frac{\lambda}{2}$	0.894	1.950	2.975	1.056	1.025
$\frac{3\lambda}{4}$	0.695	1.830	2.918	1.135	1.088

It is seen from the last two additional columns how nearly equal to $\frac{\lambda}{2}$ the distance between consecutive nodes is, even with fields of rather great extension.

13. The Jet-wave produced by an oscillating Nozzle.

A jet-wave of the kind considered above, but subject to no restrictive assumption with regard to the size of the amplitude, may be produced by means of an oscillating nozzle. In fig. 12 N indicates a nozzle which per-

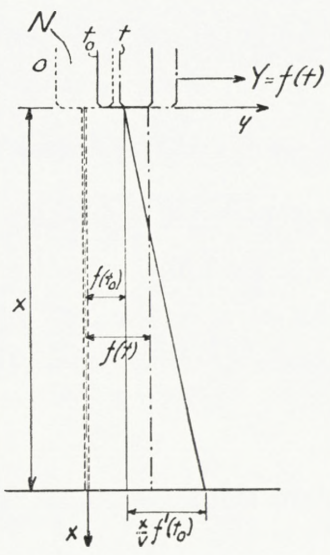


Fig. 12. Wave produced by an oscillating Nozzle.

forms a translatory motion perpendicular to the axis of the nozzle, the motion being determined by

$$Y = f(t). \tag{1}$$

A jet-particle which leaves the jet-hole at the moment t_0 will, at the distance x from the nozzle, exhibit a deviation with regard to the axis of the said nozzle determined, as seen from the figure, by

$$y = f(t_0) + \frac{x}{v} f'(t_0), \tag{2}$$

$f'(t_0)$ standing for the velocity $\frac{dy}{dt}$ at the moment t_0, and v for the velocity of the jet. If furthermore the distance x has been reached at the moment t, then

$$x = v(t - t_0). \tag{3}$$

The expression for the wave produced is found by eliminating t_0 from (2) and (3). It is

$$y = f\left(t - \frac{x}{v}\right) + \frac{x}{v} f'\left(t - \frac{x}{v}\right). \tag{4}$$

If now, particularly

$$Y = Y_0 \sin \omega t \tag{5}$$

then

$$\begin{aligned} y &= Y_0 \left[\sin \omega \left(t - \frac{x}{v}\right) + \frac{x}{v} \omega \cos \omega \left(t - \frac{x}{v}\right)\right] \\ &= Y_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\omega x}{v}\right)^2} \sin (\omega t - \varphi), \end{aligned} \tag{6}$$

where

$$\varphi = \frac{\omega x}{v} - \operatorname{arc\,tg} \frac{\omega x}{v}. \tag{7}$$

The amplitude-curve of the wave is expressed by

$$y = Y_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\omega x}{v}\right)^2} \tag{8}$$

or by

$$\frac{y^2}{Y_0^2} - \frac{x^2}{\left(\frac{v}{\omega}\right)^2} = 1 . \tag{9}$$

It is thus a hyperbola with the axis Y_0 and $\frac{v}{\omega} = \frac{\lambda}{2\pi}$ $\left(\lambda = vT,\ T = \frac{2\pi}{\omega}\right)$. At greater distances from the jet-hole the amplitude-curve may be represented by

$$y = \pm Y_0 \frac{x\omega}{v} = \pm Y_0 \frac{2\pi}{\lambda} \cdot x \tag{10}$$

thus by two straight lines.

The formula (6) may also be conceived as the equation of the motion of the point of intersection between the jet-wave and a plane perpendicular to the axis of the original jet. The motion is harmonic like that of the nozzle but lags in phase with regard to the latter. The phase-displacement is zero or π at the points at which the wave cuts the x-axis at the moment $t = 0$, that is to say, at the points determined by

$$tg\, \omega \frac{x}{v} = \omega \frac{x}{v} . \tag{11}$$

Attention may be drawn to the fact that the nodes inside the field of an electromagnetically produced wave were determined by just the same equation ((5) paragraph 8), x being the distance from the entrance to the field.

If the deviation of the particle is measured relatively to the axis of the moving nozzle it is expressed by

$$y = \frac{x}{v} f'(t_0) - [f(t) - f(t_0)] \tag{12}$$

(compare fig. 12). With harmonic oscillation of the nozzle the equation of the jet-wave in the oscillating system of coordinate is

$$y = Y_0\left[\left(\omega\frac{x}{v}\cos\omega\left(t-\frac{x}{v}\right)-\sin\omega t+\sin\omega\left(t-\frac{x}{v}\right)\right]\right.$$

$$(13)\qquad = Y_0\left[\left(\omega\frac{x}{v}\sin\omega\frac{x}{v}+\cos\omega\frac{x}{v}-1\right)\sin\omega t\right.$$

$$\left.+\left(\omega\frac{x}{v}\cos\omega\frac{x}{v}-\sin\omega\frac{x}{v}\right)\cos\omega t\right].$$

The wave is seen to be identical with an electromagnetically produced wave of small amplitude inside the field provided (paragraph 8)

$$(14)\qquad Y_0 = \frac{1}{10}\frac{IH}{m\omega^2}.$$

It has thus already been discussed above.

On the wave-motion considered in the present paragraph the jet-wave accelerometer is based[1]. If $f(t)$ in (12) is replaced by the first three terms of the series

$$(15)\qquad f(t) = f(t_0)+(t-t_0)f'(t_0)+\tfrac{1}{2}(t-t_0)^2 f''(t_0)+-$$

where $t-t_0 = \frac{x}{v}$, (12) may be written

$$(16)\qquad y = -\tfrac{1}{2}\left(\frac{x}{v}\right)^2 f''(t_0) = -\tfrac{1}{2}\left(\frac{x}{v}\right)^2 f''\left(t-\frac{x}{v}\right),$$

it being assumed that the displacement of the nozzle is small and that y is measured so close to the nozzle that the members of higher order of (15) may be neglected. It is thus seen that the acceleration $f''(t_0)$ of the nozzle or of any body to which the nozzle is attached may be registered by the relative motion of a point of the jet-wave close to the nozzle.

On the other hand it is seen that (12) at greater distances assumes the shape

$$(17)\qquad y = \frac{x}{v}f'(t_0)$$

provided again that the displacement of the nozzle is kept within certain limits. The velocity of a body to which the nozzle is attached is thus registered by the relative motion of a point of the jet-wave chosen not too close to the nozzle.

[1] Nature, June 6, 1925, and Phil. Mag., vol. III, 1073.

CHAPTER II

The Jet-Wave of large Amplitude.

1. The Jet-Wave in the Case of a laminar Field.

We now proceed to consider jet-waves of larger amplitudes and shall commence with a wave produced by a laminar field i. e. a field the extension dl of which is so small that the current used in the production of the wave may be considered constant during the passage of a small particle Δx of the jet. While, in the building up of the theory in the case of small amplitudes, we were justified in assuming the mechanical force, acting on the jet-particle, perpendicular to the axis of the original jet, this assumption can now no longer be maintained. During the passage the particle Δx of the jet will be attacked by a force

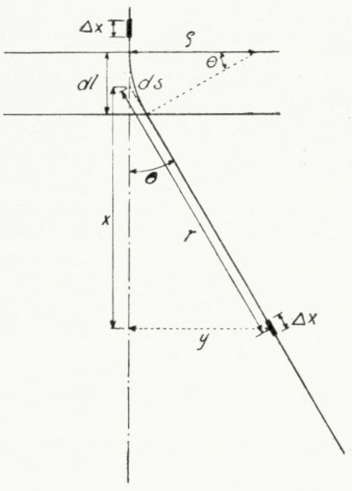


Fig. 13. Theory of Wave with short Field.

$$K = \frac{1}{10} i H \Delta x, \tag{1}$$

where i is the value of the current during the passage and H is the intensity of the homogeneous field. The force K

is perpendicular to the field and to the direction of Δx or, what we shall assume to be the same, to the direction of motion of the said particle. It is therefore unable to alter the original velocity v of the particle, but it will force the latter to follow a circular path the radius ϱ of which is determined by

$$\frac{m \cdot \Delta x \cdot v^2}{\varrho} = K, \tag{2}$$

m being as in Chapt. I the mass per cm of the original jet. From (1) and (2) we derive

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{1}{10} \cdot \frac{IH}{m v^2}. \tag{3}$$

After having left the field the particle will proceed along a straight line forming an angle θ with the direction of the original jet, where obviously

$$\sin \theta = \frac{dl}{\varrho} = \frac{1}{10} \cdot \frac{IH}{m v^2} \cdot dl. \tag{4}$$

If the current through the jet is determined by

$$i = I \sin \omega t \tag{5}$$

and if the particle which passes the field at the moment t_0 is considered, the deflection of the path is expressed by

$$\sin \theta = \frac{1}{10} \cdot \frac{IH}{m v^2} \cdot dl \cdot \sin \omega t_0. \tag{6}$$

At a later moment t the particle will have reached a distance r from the field, where

$$r = v (t - t_0). \tag{7}$$

Eliminating t_0 from (6) and (7) we find the formula of the jet-wave. It is

$$\sin\theta = \frac{1}{10}\cdot\frac{IH}{m\,v^2}\cdot dl\cdot\sin\omega\left(t-\frac{r}{v}\right) = \sin\theta_m\cdot\sin\omega\left(t-\frac{r}{v}\right). \tag{8}$$

Obviously (8) represents a wave proceeding between two straight lines $\theta = \pm\theta_m$ where θ_m is seen to be the stationary angle of deflection for a jet carrying a constant current I. The wave-length is determined by

$$\lambda = v\cdot T \tag{9}$$

as in the case of a wave of small amplitude. The equation derived for the latter wave was

$$tg\,\theta = \frac{y}{x} = \frac{1}{10}\cdot\frac{IH}{m\,v^2}\cdot dl\cdot\sin\omega\left(t-\frac{x}{v}\right) = tg\,\theta_m\cdot\sin\omega\left(t-\frac{x}{v}\right). \tag{10}$$

The latter formula may be used instead of (8) for the determination of the amplitude θ_m as long as the difference between $\sin\theta_m$ and $tg\,\theta_m$ may be neglected. For $\theta_m = 10°$ $\sin\theta_m = 0.1736$ and $tg\,\theta_m = 0.1763$. The difference in this case is 0.0027 or ab. 1.5 per cent. For $\theta_m = 20°$ the difference is already 6.3 per cent.

2. Construction of the Jet-Wave.

Fig. 14 illustrates how a jet-wave of given angular amplitude θ_m is constructed. The angle θ_m is laid down to each side of the direction of the original jet *OP*. With an arbitrary part *OA* of the line *OP* as diameter a circle is drawn. It cuts the line *OC* limiting the track of the wave in the point *B*. The chord *AB* is swung down round *A* on the line *CC* perpendicular to *OA*. In this way the end of the chord *AB* comes down at *B'*. We may now for instance consider 17 consecutive particles of the jet follow-

ing each other at a mutual distance of $\frac{\lambda}{16}$. In order to determine the rectilinear paths of the said particles, 17 pieces are set out on the line $B'B'$ from the point A. The pieces are as $\sin 0 \cdot \frac{\pi}{8}$, $\sin 1 \cdot \frac{\pi}{8}$, $\sin 2 \cdot \frac{\pi}{8}$, ..., $\sin 15 \cdot \frac{\pi}{8}$, $\sin 16 \cdot \frac{\pi}{8}$.

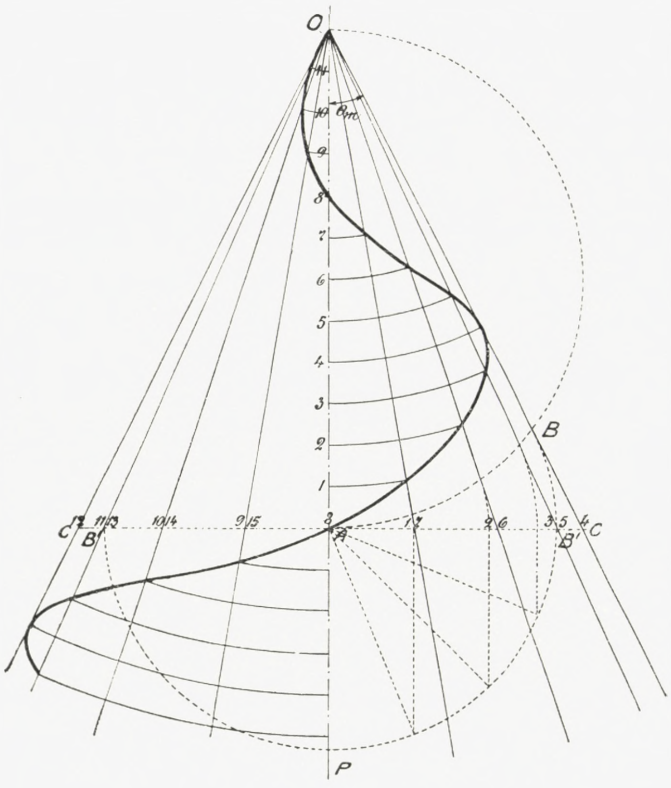


Fig. 14. Construction of Jet-Wave.

AB' is taken to represent the unit length. The well-known construction of the pieces is indicated in the figure. Now the ends of the same pieces (0), 1, 2, 3, ..., 15, (16) are swung back round A on the circle OBA. Through the points thus obtained the tracks of the particles in question pass. They may be numbered 0, 1, 2, ..., 15, 16. Now assuming that at a given moment particle 0 has arrived at A

on the track OA, then particle 1 will be on track 1 nearer to the point O by the distance $\frac{\lambda}{16}$, particle 2 will be on track 2 nearer by $\frac{\lambda}{16}$ to O than particle 1 etc. The way

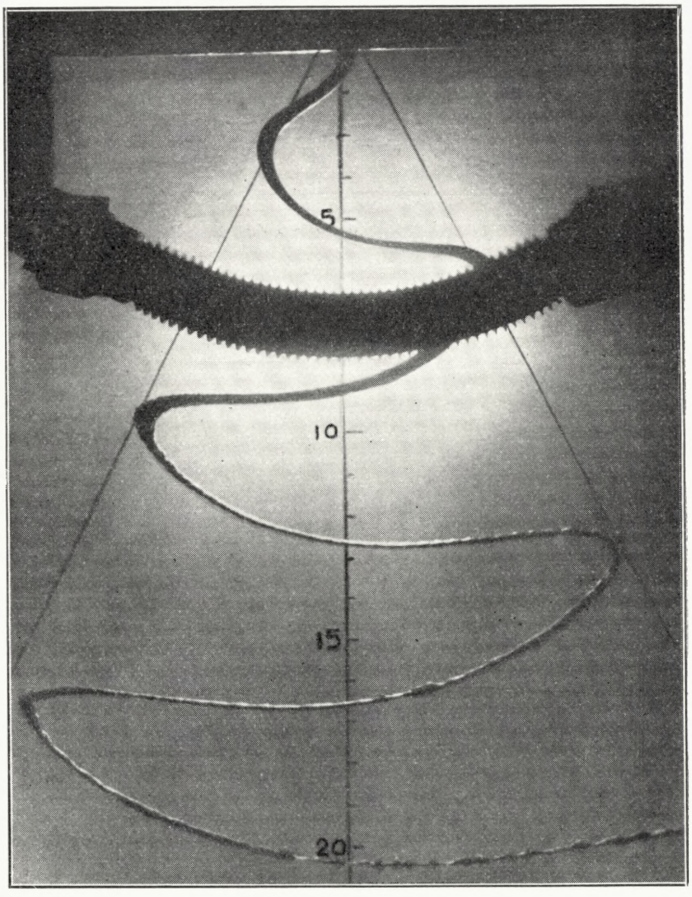


Fig. 15. Jet-Wave, phot.

to find the positions of the consecutive particles is thus obvious. Backwards from A we may divide OA in parts, each of the length $\frac{\lambda}{16}$, and mark the points of division by 1, 2, 3, ... Then in order to find the position of a certain particle, we shall only have to project the point of division

of the corresponding number on to the track of the same number by means of a circle with its centre at O.

A main difference between the construction of the wave with small amplitude (or of the wave produced by means of a nozzle performing translatory oscillations) and that of the wave with large amplitude lies in the way of projecting the points of division of the jet-axis on to the tracks. In the first case the projection takes place by lines at right angles with the said axis, in the second by circles. The first type of waves may accordingly be characterized as the rectangular type while the second may be termed the circular type. The latter type has the peculiarity of the wave-fronts being markedly convex in the direction of the motion. How close the actual jet-wave comes to the shape of the constructed wave is seen from fig. 15, representing an instantaneous photograph of a wave produced electromagnetically from a mercury-jet.

3. The Jet-Wave in the Case of a non-laminar Field. General Theory.

We now proceed to consider the wave with a field which is not laminar. Again we shall assume the wave to be produced by the current $i = I \sin \omega t$ in interaction with a constant and homogeneous field. The extension of the latter in the direction of the original jet is L, fig. 16.

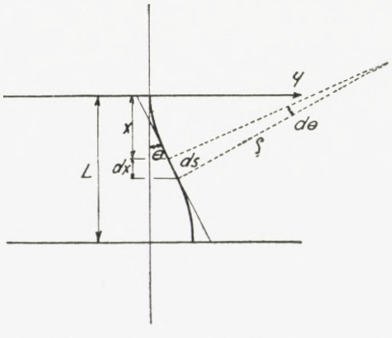


Fig. 16. Theory of Wave with non-laminar Field.

During the motion through the lamina dx of the field the path of the particle con-

sidered will suffer a change of direction $d\theta$, given, as will be seen from the figure, by

$$d\theta = \frac{ds}{\varrho} = \frac{v\,dt}{\varrho}, \tag{1}$$

where

$$\frac{m\,v^2}{\varrho} = \frac{1}{10}\cdot HI \sin \omega t, \tag{2}$$

m indicating as above the mass per cm of the original jet. From (1) and (2) is found

$$d\theta = \frac{1}{10}\,\frac{HI}{m\,v^2}\cdot v \cdot \sin \omega t \cdot dt, \tag{3}$$

and by integration

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{1}{10}\cdot\frac{HI}{m\,v^2}\cdot\frac{\lambda}{2\pi}(\cos \omega t_0 - \cos \omega t) \\ &= \theta_0 (\cos \omega t_0 - \cos \omega t), \end{aligned} \tag{4}$$

t_0 being the moment at which the particle enters the field. The equation (4) gives the direction of the motion of a particle at any point of the path provided it is known at what moment t the particle is at the point in question. Especially it is possible to determine the direction of the motion at the lower boundary of the field if the time of passage of the field is known. We shall now derive a formula expressing the distance x from the upper boundary of the field as a function of time.

From fig. 16 it is seen that

$$dx = ds \cdot \cos \theta = v\,dt \cos \theta. \tag{5}$$

If θ is kept below a certain limit we may put

$$\cos \theta = 1 - \frac{\theta^2}{2}. \tag{6}$$

The error committed is of the order $\frac{\theta^4}{24}$ thus, with $\theta = \frac{1}{2}$, $\frac{1}{384}$ or 0.3 per cent.

If the value of $\cos\theta$ determined by (6) is introduced in (5) and if the value of θ is then taken from (4), an integration gives

$$x = \left(1 - \frac{\theta_0^2}{4} - \frac{\theta_0^2}{2}\cos^2\omega t_0\right) v\,(t - t_0)$$

$$+ v\frac{\theta_0^2}{\omega}\cos\omega t_0\,(\sin\omega t - \sin\omega t_0) \tag{7}$$

$$- v\frac{\theta_0^2}{8\omega}\,(\sin 2\omega t - \sin 2\omega t_0)$$

or

$$x = \left(1 - \frac{\theta_0^2}{4} - \frac{\theta_0^2}{2}\cos^2\omega t_0\right)\lambda\cdot\frac{t - t_0}{T}$$

$$+ \lambda\frac{\theta_0^2}{2\pi}\cos\omega t_0\,(\sin\omega t - \sin\omega t_0) \tag{8}$$

$$- \lambda\frac{\theta_0^2}{16\pi}\,(\sin 2\omega t - \sin 2\omega t_0).$$

Finally a formula for the deviation y perpendicular to the original jet of the particle is derived. From fig. 16 it appears that

$$dy = ds\cdot\sin\theta = v\,dt\cdot\sin\theta. \tag{9}$$

An approximation which will suffice in most cases is obtained by replacing $\sin\theta$ by θ. The error is of the order $\frac{\theta^3}{6}$ i. e. ab. 2 per cent. for $\theta = \frac{1}{2}$. Apparently this error is not quite small but as y in most practical cases is small, the error is only of relatively small influence on the amplitude outside the field at greater distances from the same. Introducing the value of θ from (4) and integrating, we find

$$y = v\theta_0\,(t - t_0)\cdot\cos\omega t_0 - \frac{v\theta_0}{\omega}\,(\sin\omega t - \sin\omega t_0) \tag{10}$$

or

$$(11) \qquad y = \lambda\,\theta_0 \frac{t - t_0}{T} \cdot \cos \omega\, t_0 - \lambda \frac{\theta_0}{2\,\pi} (\sin \omega\, t - \sin \omega\, t_0) .$$

For small values of θ_0 the theory now developed coincides with the theory for a wave of small amplitude in-

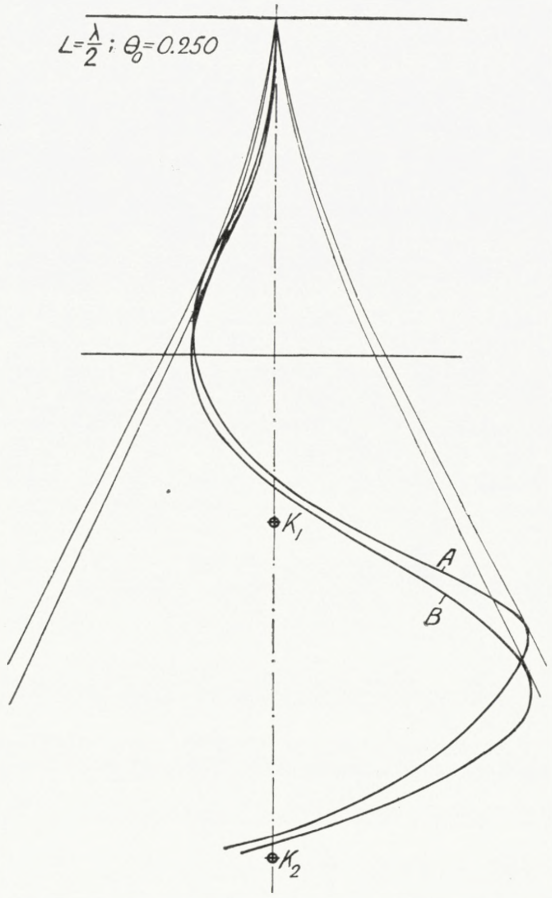


Fig. 17. Difference between Waves calculated from the exact Theory and from the Theory with small Amplitude.

side a field of great extension. If the members with θ_0^2 of (7) may be neglected, the formula is reduced to

$$(12) \qquad x = v\,(t - t_0)$$

and by eliminating t_0 from (11) and (12) we find for the equation of the wave

$$y = \frac{1}{10}\,\frac{IH}{m\,v^2}\left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2\left[\frac{2\pi x}{\lambda}\cos\omega\left(t-\frac{x}{v}\right)-\sin\omega t + \sin\omega\left(t-\frac{x}{v}\right)\right], \tag{13}$$

which may be shown to be identical with the formula (1) in Chapt. I, paragraph 8. With large amplitudes the expression (13) leads to a false picture of the wave both inside and outside the field. Fig. 17 illustrates this. The wave A is calculated on the basis of the complete theory, while B is found by applying the theory for small amplitudes. In both cases the same value for $\frac{1}{10}\,\frac{IH}{m\,v^2}\cdot\frac{\lambda}{2\pi} = \theta_0$ is assumed. By employing the theory for small amplitudes a too small value of the amplitude is found, and at the same time the zero points or nodes are displaced somewhat with regard to the true nodes, i. e. the points of intersection between A and the axis of the wave. The points K_1 and K_2 represent the positions of the nodes as they would be with a laminar field in the centre of the actual field. How pictures like A in fig. 17 are produced, will now be explained.

4. Production of Wave-Pictures on the Basis of the complete Theory.

By means of the theory of paragraph 3 it is comparatively easy to trace jet-waves corresponding to various values of field-length and amplitude. It is done by calculating the path of a series of particles characterised by the moment t_0 at which they enter the field. The particles are appropriately chosen equidistant, distributed over half a wave-length, i. e. the values t_0 are distributed evenly over half a period. Corresponding to each value of t_0 a series of equidistant values are ascribed to t in the formulae (8)

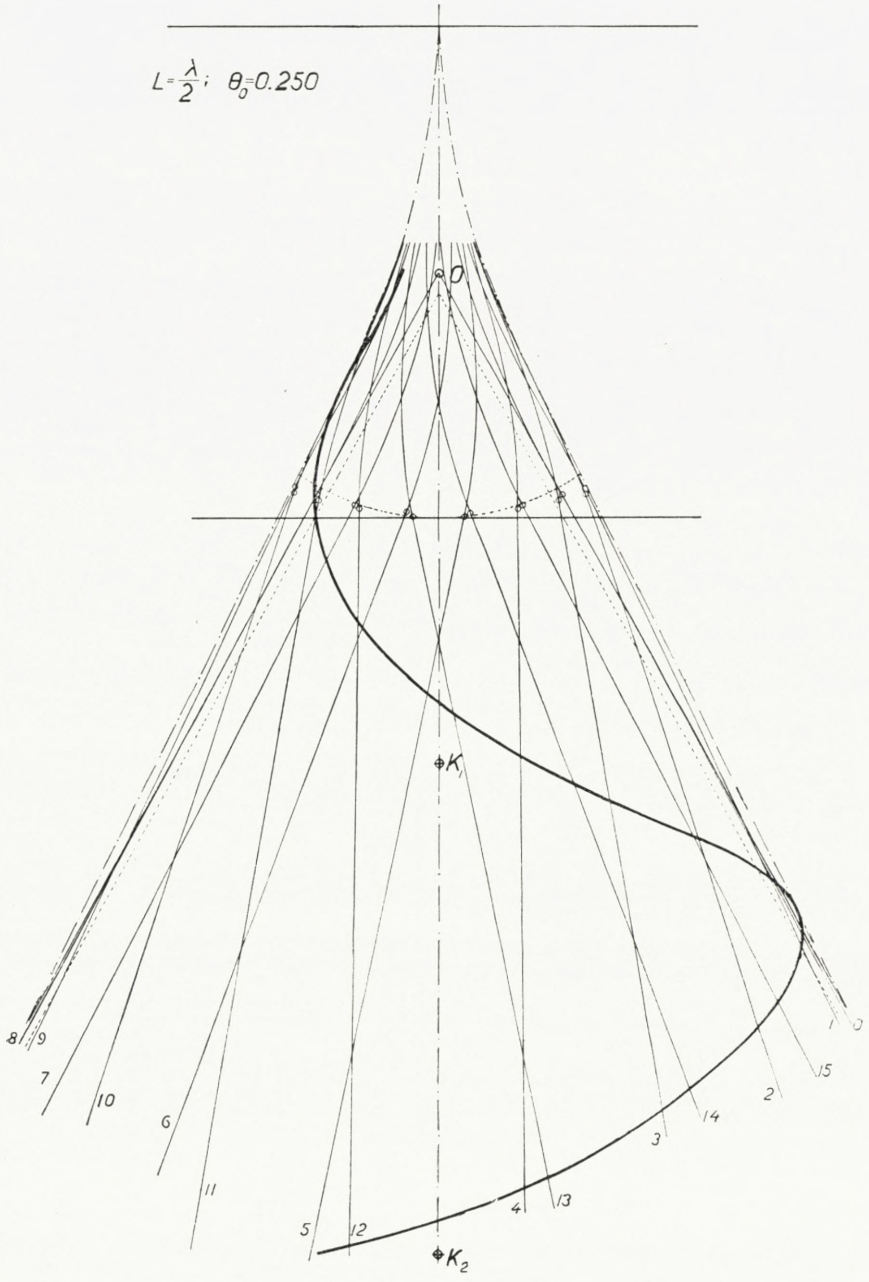


Fig. 18. Jet-wave Diagram $L = \frac{\lambda}{2}$, $\theta_0 = 0.250$.

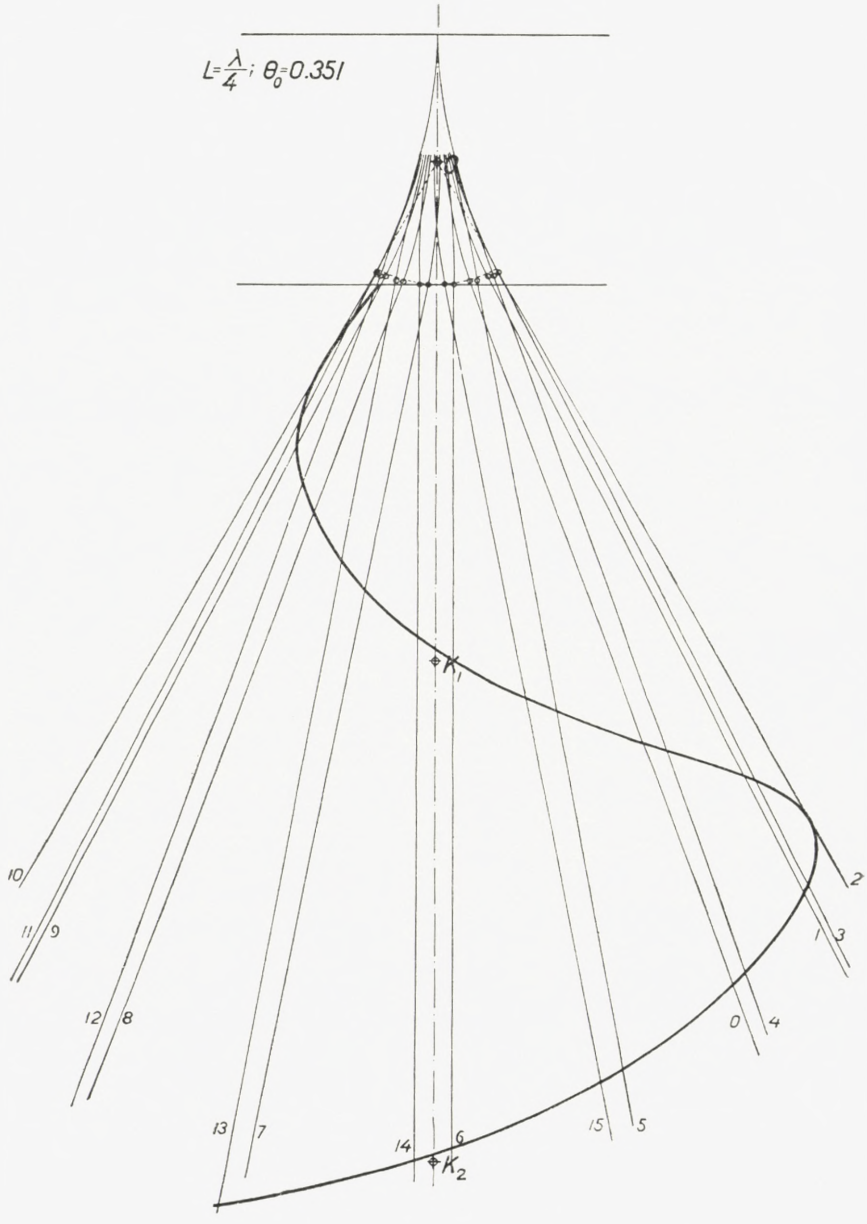


Fig. 19. Jet-wave Diagram $L = \frac{\lambda}{4}$, $\theta_0 = 0.351$.

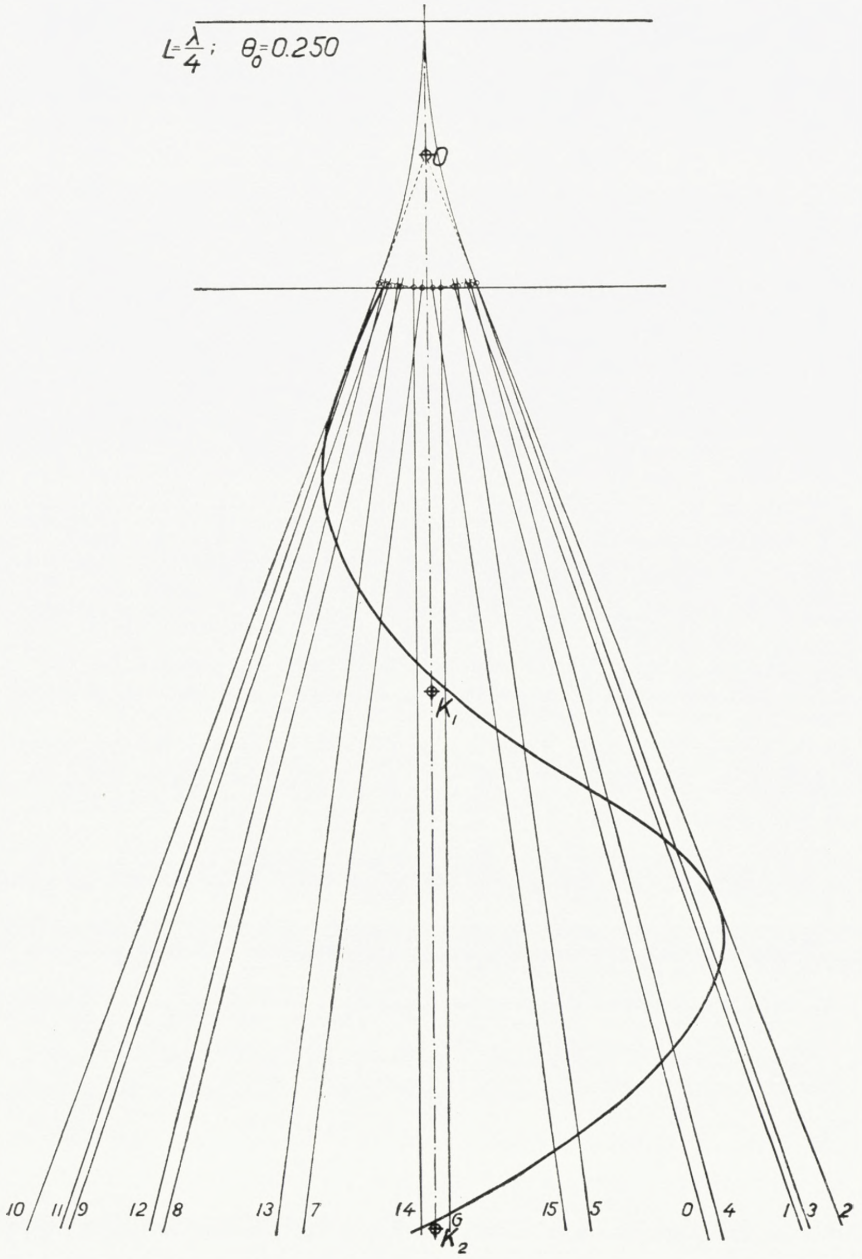


Fig. 20. Jet-wave Diagram $L = \frac{\lambda}{4}$, $\theta_0 = 0.250$.

and (11) of paragraph 3, and so a series of x- and y-values of the path is found. Furthermore the moment of arrival t_u of the particle at the lower boundary of the field is found by extra- or interpolation. If then t_u is introduced in (4) paragraph 3, the direction of the outside rectilinear path is determined. It being known that the particle moves on in the path with the velocity v of the original jet, it is also known at what point of the path the particle is found at any moment. If now the positions of a series of particles at a given moment are marked, the wave at the said moment may be drawn by tracing a curve through the said positions.

In the way here indicated the wave-pictures in fig. 18—20 have been produced. The direction of the paths outside the fields are stated in tab. I. Fig. 18 corresponds to a field of half a wave-length and to $\theta_0 = 0.250$. The paths numbered 0, 1, 2, ..., 15, correspond to particles entering the field at the moments 0, $1 \cdot \frac{T}{16}$, $2 \cdot \frac{T}{16}$, ..., $15 \cdot \frac{T}{16}$. (The current is supposed to be $i = I \sin \omega t$). On the paths the positions at which the particles are found half a period after their entrance into the field are marked by circles. It thus takes a little more than half a period for a particle to pass the field, and the more time the more sloping the path is. The wave proceeds within certain symmetrical boundary-curves, the amplitude curves, which of course are envelopes of the outermost paths. In fig. 18 the said curves are stippled. Their points have been determined graphically by measuring at a series of distances from the centre of the field the distances y from the axis of the wave to the various paths. The values of y have then been marked out in a rectangular system of coordinates in their dependency of the number of the path, and so the maximum-

value of y has been found. In fig. 18 the amplitude-curves deviate markedly from the outermost paths. In fig. 19 cor-

Table I.

$\frac{t_0}{\left(\frac{T}{16}\right)}$	$\frac{t'}{\left(\frac{T}{16}\right)}$	θ	$tg\,\theta$	
0	8.44	0.496	0.542	
1	9.43	0.443	0.475	$L = \frac{\lambda}{2}$, $\theta_0 = 0.250$
2	10.52	0.314	0.324	
3	11.28	0.166	0.168	$tg\,\theta_m = 0.546$
4	12.14	0.013	0.013	Path $t_0 = -0.25\frac{T}{16}$
5	13.02	— 0.195	— 0.201	
6	14.10	— 0.360	— 0.376	$\theta_m = 0.500$
7	15.25	— 0.470	— 0.508	
0	4.06	0.360	0.376	
1	5.12	0.473	0.512	$L = \frac{\lambda}{4}$, $\theta_0 = 0.351$
2	6.20	0.515	0.566	
3	7.17	0.466	0.503	$tg\,\theta_m = 0.566$
4	8.13	0.350	0.366	Path $t_0 = 2\frac{T}{16}$
5	9.06	0.186	0.189	
6	10.00	0.000	0.000	$\theta_m = 0.515$
7	11.02	— 0.193	— 0.195	
0	4.04	0.253	0.259	
1	4.06	0.333	0.346	$L = \frac{\lambda}{4}$, $\theta_0 = 0.250$
2	4.10	0.360	0.377	
3	4.10	0.330	0.343	$tg\,\theta_m = 0.377$
4	4.06	0.250	0.255	Path $t_0 = 2\frac{T}{16}$
5	4.04	0.134	0.134	
6	4.01	— 0.001	— 0.001	$\theta_m = 0.360$
7	4.00	— 0.135	— 0.136	

responding to a field-length $\frac{\lambda}{4}$ the amplitude-curves coincide almost exactly with the outermost paths, for which t_0 is $2\frac{T}{16}$ and $10\frac{T}{16}$ respectively, so the amplitude curves are not drawn. The same is true in the case shown in fig. 20, where the outermost paths likewise correspond to t_0 equal

to $2\frac{T}{16}$ and $10\frac{T}{16}$ respectively. In the table θ_m and $tg\,\theta_m$ indicate maximum-values of θ and $tg\,\theta$ respectively.

5. Geometric Construction of the Jet-Wave in the Case of a non-laminar Field.

The paths of the particles and so the wave may also be approximately determined purely geometrically as indicated in fig. 21. The field is divided into conveniently thin laminae or zones 1, 2, 3, ... Inside each of the said zones the path is assumed to be a circle with a radius determined by

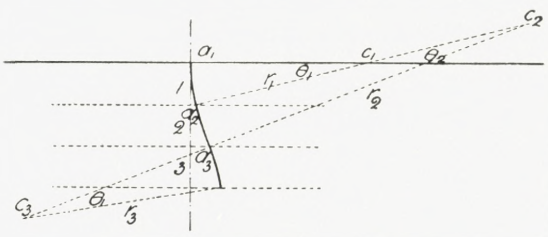


Fig. 21. Geometric Construction of Wave.

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{1}{10} \cdot \frac{iH}{m\,v^2}, \tag{1}$$

i being the average value of the current during the passage of the zone. The centre of curvature C_1 for the path through the first zone is situated in the uppermost boundary of the field. The centre of curvature C_2 for the path through zone 2 is assumed to be on the line $C_1 a_2$, a_2 being the last point of the path inside zone 1 etc. In fig. 22 a—b an example of the construction is given, fig. 22 a showing 16 equidistant paths inside the field and fig. 22 b giving the corresponding paths outside the field and a complete wave-picture. In the construction the field was divided into 8 zones and it was assumed that the passage of each zone took $\frac{T}{16}$ sec. The current was supposed to be $i = \sin \omega t$ and the radius of curvature, measured in cm, was chosen 10

times the reciprocal value of $\sin \omega t$ at the moment at which the particle is in the middle of the zone in question. Furthermore λ was taken to be 16 cm. With these dimensions θ_0 is very nearly the same as in fig. 18, namely ab. 0.250. For to the factor 10 corresponds the value 1 of $\frac{HI}{m v^2}$ and

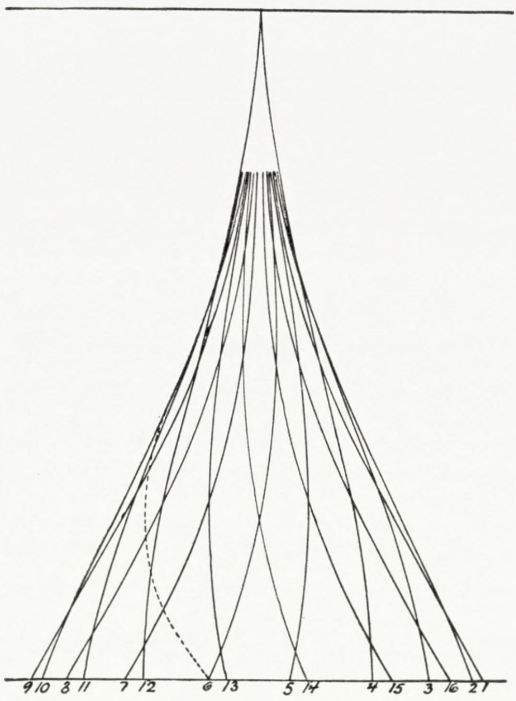


Fig. 22 a. Instance of Construction.

thus with $\lambda = 16$, the value of $\frac{1}{10} \frac{HI}{m v^2} \cdot \frac{\lambda}{2\pi} = \theta_0$ is $\frac{1}{10} \cdot \frac{\lambda}{2\pi} =$ 0.254. Very nearly the same paths and the same wave should therefore be expected in fig. 18 and in fig. 22 a—b. In a comparison it was found that path 1 in the original construction fig. 22 a cuts the lower boundary of the field 5.26 cm. from the axis of the wave, while the corresponding distance in fig. 18 was 5.16 cm., the difference being thus ab. 2 per cent. i. e. the same as between the values of θ_0.

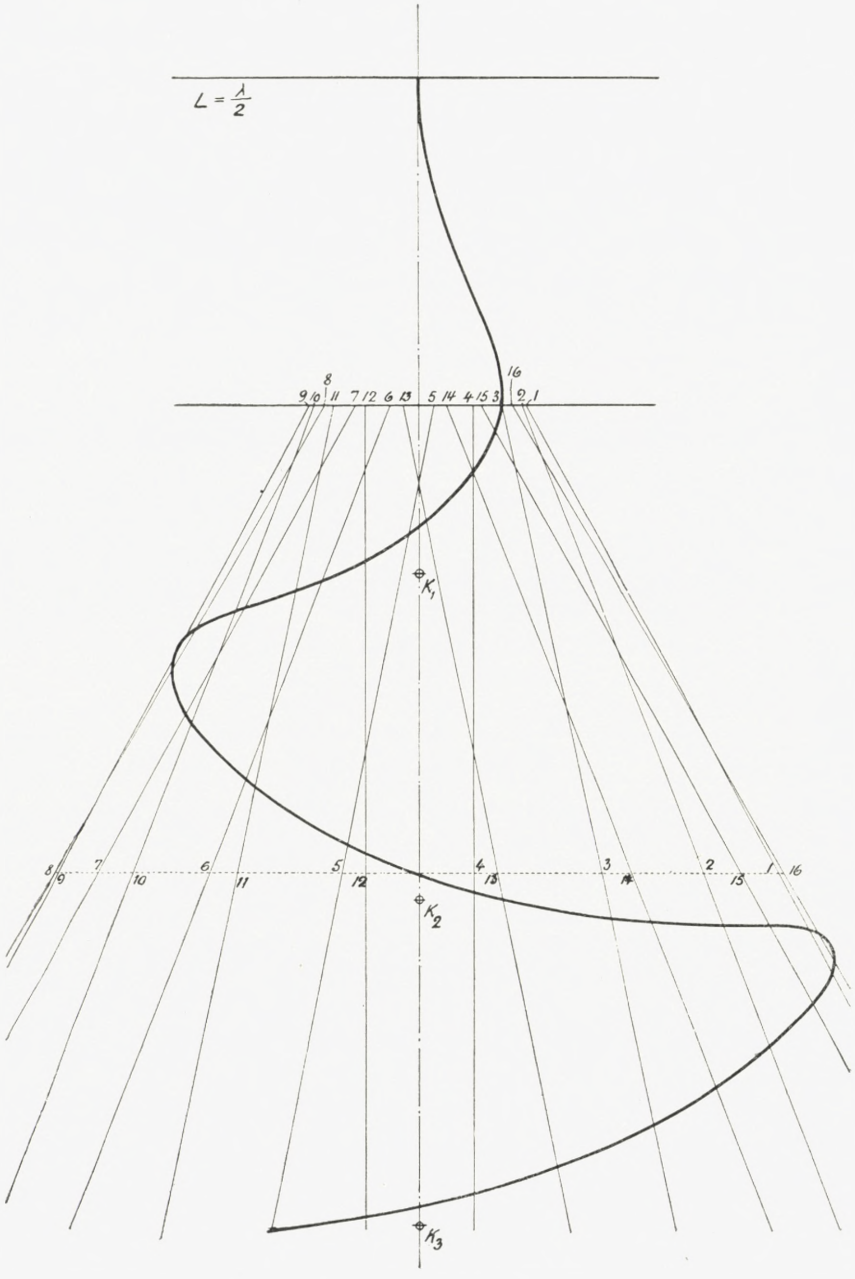


Fig. 22b. Instance of Construction.

The influence of the width of the zones in the geometric construction was examined. It was found that in a field of $\frac{\lambda}{2}$ the slope of path 1 outside the field varied as follows with the number of zones.

Table II.

Number of Zones with field of $\frac{\lambda}{2}$	$tg\,\theta$	θ
4	0.551	0.504
8	0.536	0.493
16	0.517	0.477
∞	0.500	0.463

The values of $tg\,\theta$ and θ corresponding to an infinite number of zones was found by means of an extrapolation of rather large uncertainty. From the preceding paragraph we conclude that the true value of θ should be ab. 0.452. It thus seems that the construction employing zones of $\frac{\lambda}{16}$ in the case considered, that is to say with a rather large amplitude, leads to a comparatively large error, say 8—10 per cent., in the determination of the slope of the paths and thereby also in the determination of the amplitude. Otherwise the constructive method has the advantage of affording a general means for the determination of the wave also in cases where the field is not homogeneous.

6. Approximate Theory of the Jet-Wave with a non-laminar Field.

If the non-laminar field is not too long in the direction of the jet, say not longer than $\frac{\lambda}{4}$, and if furthermore the

amplitude is not too large, compare tab. IV, the equation of the wave may with fairly good exactness be determined as follows.

It is assumed that the wave will be nearly the same as would be produced if the current during the passage of each particle were constant and equal to the average value of the actual current during the said passage. Furthermore it is assumed that the passage of all particles takes the same time, namely $\frac{L}{v}$, thus the time for the passage of a particle of the original jet. For the particle which at the moment t_0 is at the middle-plane of the field the said average value of the current is

$$(1) \qquad I_g = \frac{1}{\gamma \frac{T}{2}} \cdot \int_{t_0 - \gamma \frac{T}{4}}^{t_0 + \gamma \frac{T}{4}} I \sin \omega t \cdot dt = I \frac{\sin \gamma \frac{\pi}{2}}{\gamma \frac{\pi}{2}} \cdot \sin \omega t_0$$

γ standing for $\frac{L}{\left(\frac{\lambda}{2}\right)}$.

The slope of the path due to I_g in interaction with the field is

$$(2) \qquad \sin \theta = \frac{1}{10} \cdot \frac{IH}{m v^2} \cdot L \cdot \frac{\sin \gamma \frac{\pi}{2}}{\gamma \frac{\pi}{2}} \cdot \sin \omega t_0 .$$

Prolonged backwards the path will generally intersect the axis of the original jet nearly at the centre of the field. If therefore the distance from the said point to an arbitrary point of the wave is indicated by r, it may be concluded from (2) when compared with (6) paragraph 1 that the equation of the jet-wave may be written

$$(3) \qquad \sin\theta = \frac{1}{10}\cdot\frac{IH}{m\,v^2}\cdot L\cdot\frac{\sin\gamma\frac{\pi}{2}}{\gamma\frac{\pi}{2}}\sin\omega\left(t-\frac{r}{v}\right)$$

$$= \sin\theta_m\cdot\sin\omega\left(t-\frac{r}{v}\right).$$

The angular amplitude θ_m of the wave is thus determined by

$$(4) \qquad \sin\theta_m = \frac{1}{10}\cdot\frac{IH}{m\,v^2}\cdot L\cdot\frac{\sin\gamma\frac{\pi}{2}}{\gamma\frac{\pi}{2}}.$$

or it is the same as with a fictive laminar field of length $L\cdot\frac{\sin\gamma\frac{\pi}{2}}{\gamma\frac{\pi}{2}}$. As in the case of waves with small amplitudes we find with waves of larger amplitudes that the wave with non-laminar field may be considered identical with waves produced by a laminar field as long as the factor $\frac{\sin\gamma\frac{\pi}{2}}{\gamma\frac{\pi}{2}}$ may be considered small compared with 1. Some values of the said factor are given in tab. III.

Table III.

γ	$\frac{\sin\gamma\frac{\pi}{2}}{\gamma\frac{\pi}{2}}$
0.1	0.994
0.2	0.984
0.3	0.962
0.4	0.936
0.5	0.902

7. Comparison between the general and the approximate Theory.

In Tab. IV below, the absolute amplitude y at various distances β from the centre of the field, and calculated from the approximate theory in the preceding paragraph, is compared with the corresponding amplitude measured in the wave pictures in fig. 18—20. The latter amplitude is stated under A, the former under B. The B-figures are determined from

$$y = \beta \cdot \frac{\lambda}{2} \cdot tg\,\theta_m, \tag{1}$$

where θ_m is found from (4) paragraph 6. Obviously the approximate theory agrees excellently with the general theory for field-lengths up to $\frac{\lambda}{4}$ and for amplitudes $\alpha = tg\,\theta_m$ up to 0.5 or even above.

Table IV.

	$\beta = \frac{x}{\left(\frac{\lambda}{2}\right)}$	A	B	
I	0.50	5.21	4.62	$L = \frac{\lambda}{2}$, $\lambda = 32$ cm.
	0.75	7.15	6.91	
	1.00	9.13	9.22	$2\theta_0 = \frac{1}{10} \cdot \frac{IH}{m v^2} \cdot \frac{\lambda}{\pi} = 0.500$
	1.50	13.18	13.84	
	2.00	17.44	18.47	$tg\,\theta_m = 0.546$ with $t_0 = -0.25 \cdot \frac{T}{16}$
II	0.50	4.50	4.58	$L = \frac{\lambda}{4}$, $\lambda = 32$ cm.
	0.75	6.74	6.85	
	1.00	9.02	9.12	$2\theta_0 = \frac{1}{10} \cdot \frac{IH}{m v^2} \cdot \frac{\lambda}{\pi} = 0.702$
	1.50	13.60	13.72	
	2.00	18.12	18.29	$tg\,\theta_m = 0.566$ with $t_0 = 2\frac{T}{16}$
III	0.50	3.03	3.02	$L = \frac{\lambda}{4}$, $\lambda = 32$ cm.
	0.75	4.53	4.54	
	1.00	6.04	6.04	$2\theta_0 = \frac{1}{10} \cdot \frac{IH}{m v^2} \cdot \frac{\lambda}{\pi} = 0.500$
	1.50	9.07	9.06	
	2.00	12.10	12.10	$tg\,\theta_m = 0.377$ with $t_0 = 2\frac{T}{16}$

We will now consider the question of the nodes. The wave represented by the approximate theory has its nodes at distances from the centre of the field given by $p \cdot \frac{\lambda}{2}$, where p stands for 1, 2, ... In figs. 18—20 these points are marked as K_1, K_2. With the field-length $\frac{\lambda}{2}$, fig. 18, K_1 and K_2 are displaced rather considerably with regard to the nodes of the actual wave, that is to say, the points of intersection with the axis, the wave being represented at the moment $t = 0$. And it may be noted that K_1 and K_2 are farther from the field than the actual nodes. With the shorter field $\frac{\lambda}{4}$ in fig. 19 the displacement of K_1 and K_2 is much smaller, and the same is true in the case shown in fig. 20, in which the field-length is also $\frac{\lambda}{4}$ while the amplitude is essentially less than in fig. 19. With field-lengths below $\frac{\lambda}{2}$ the nodes have very nearly the same positions as with a laminar field, and obviously the said positions practically do not depend on the amplitude.

It is also of some interest to compare the positions of the nodes determined from the general theory with the positions as found from the theory in chapter I for small

Table V.

Nodes	Length of Field	General Theory	Small Ampl. Theory
1	$\frac{\lambda}{2}$	0.878	0.894
2	$\frac{\lambda}{2}$	1.934	1.950
1	$\frac{\lambda}{4}$	0.980	0.981
2	$\frac{\lambda}{4}$	1.988	1.988

amplitudes. A comparison with a field-length of $\frac{\lambda}{2}$ is made in fig. 17. It may be supplemented by the figures in tab. V.

The figures given are the distances from the centre of the field measured in half wave-lengths. Those of column 3 are derived from fig. 18—20. Obviously the small amplitudes give very nearly the same positions of the nodes as the general theory, from which again may be concluded that the position of the nodes depends very little on the amplitude, a fact of great importance in the application of the waves in certain commutators.

8. The Jet-Wave with an inhomogeneous Field. The effective Length of the Field.

In all the cases considered above, the field was assumed to be homogeneous inside the space between the pole-pieces

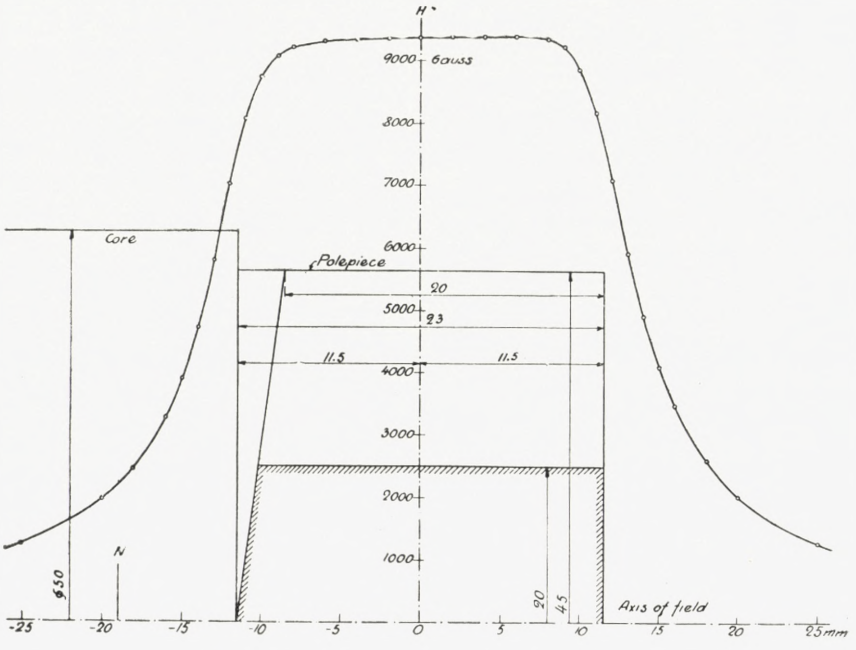


Fig. 23. Actual Field.

and of zero intensity outside the same. The actual magnetic fields are not homogeneous, the intensity varying along the axis of the jet in a way of which fig. 23 may convey an idea. The picture originates from a magnet the width of the field of which was 6.4 mm while the height of the pole-pieces in the direction of the jet was 23 mm and the maximum intensity of the field 9350 Gauss. The contour of half of a pole-piece is indicated by hatching. Obviously the field already commences to decrease inside the space between the pole-pieces. On the other hand a considerable stray-field is present outside the latter. The result hereof is that as a rule the field acts as a homogeneous field of a greater extension than the height L of the pole-pieces, even if an intensity equal to the maximum value of the actual field is ascribed to the fictive homogeneous field. The length L_e of the latter may be spoken of as the effective length of the actual field. According to what has been stated we may write

(1) $$L_e = L + \Delta L .$$

We now proceed to show how L_e or ΔL may be derived in cases where the field-curve of the actual field and the wave-length of the jet-wave are known.

Passing a zone of the extension dx in the direction of the original jet, fig. 24 a, the path of a particle suffers a change of direction $d\theta$ determined (compare paragraph 3) by

(2) $$d\theta = \frac{ds}{\varrho} = \frac{1}{10} \cdot \frac{iH}{m v^2} \cdot ds ,$$

i being the value of the current during the passage and H the intensity of the field within the zone in question. Furthermore

(3) $$dx = ds \cdot \cos\theta .$$

Hence

$$d\theta = \frac{1}{10} \cdot \frac{iH}{m v^2} \cdot \frac{dx}{\cos \theta} \tag{4}$$

or

$$d(\sin \theta) = \frac{1}{10} \cdot \frac{iH}{m v^2} dx. \tag{5}$$

We shall now, as in the development of the approximate theory in paragraph (6), assume that the amplitude

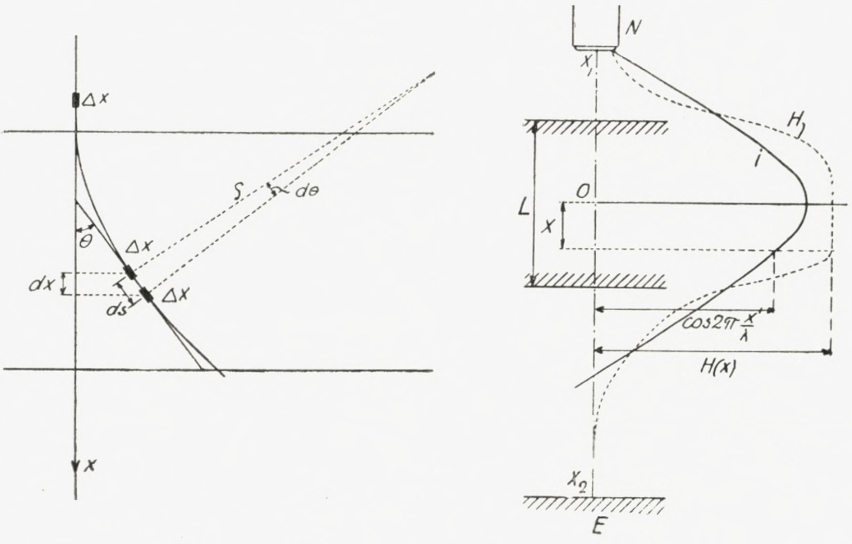


Fig. 24 a—b. Calculation of effective Field-Length.

is determined by the path of greatest slope and that the latter corresponds to the particle which is at the centre of the field at the moment of maximum current. Furthermore we shall assume that the time it takes for a particle to pass the zone dx is $\frac{dx}{v}$. A cosine-curve i, fig. 24 b, covering half a wave-length $\frac{\lambda}{2}$ is drawn with its top over the centre of the field O. Under the circumstances assumed it represents the variation of the current during the passage of the particle the path of which determines the amplitude θ_m. The latter amplitude is now calculated from

$$\sin\theta_m = \frac{1}{10}\cdot\frac{I}{m\,v^2}\int_{x_1}^{x_2} H(x)\cos\frac{2\pi}{\lambda}x\cdot dx, \tag{6}$$

where I stands for the maximum value of the current and where $H(x)$ and $\cos\frac{2\pi}{\lambda}x$ are read on the curves in fig. 24 b. The integration is to be taken from the abscissa x_1 of the nozzle to a point x_2 where the field intensity is practically zero. The amplitude given by (6) is now identified with the amplitude produced by the fictive homogeneous field of length $L_e = \gamma_e\cdot\frac{\lambda}{2}$ and with the maximum intensity H of the actual field. The latter amplitude is determined by

$$\begin{aligned}\sin\theta_m &= \frac{1}{10}\cdot\frac{IH}{m\,v^2}L_e\cdot\frac{\sin\gamma_e\frac{\pi}{2}}{\gamma_e\frac{\pi}{2}} \\ &= \frac{1}{10}\cdot\frac{IH}{m\,v^2}\cdot\frac{\lambda}{\pi}\cdot\sin\gamma_e\frac{\pi}{2}.\end{aligned} \tag{7}$$

Hence from (6) and (7) we get for the determination of γ_e

$$\sin\gamma_e\frac{\pi}{2} = \frac{1}{H\frac{\lambda}{\pi}}\int_{x_1}^{x_2} H(x)\cos\frac{2\pi}{\lambda}x\cdot dx. \tag{8}$$

With a view to illustration the effective length of the field was calculated for the case in fig. 23 and for a wave-length of 13.30 cm. The nozzle was assumed to be at the abscissa -1.9 cm and on the other side the integration was carried down to $+4.3$ cm where a prolongation of the curve, not given in the figure, showed the field-intensity to be negligible. By means of an integration in which dx was chosen equal to 0.2 cm. it was found that

$$\int_{-1.9}^{+4.3} H(x)\cos 2\pi\frac{x}{\lambda}\cdot dx = 25770$$

from which

$$\sin \gamma_e \frac{\pi}{2} = \frac{\pi}{13.30} \cdot \frac{25770}{9350} = 0.651,$$

$\gamma_e \cdot \frac{\pi}{2} = 0.709$, $\gamma_e = 0.451$ and $L_e = 0.451 \cdot 6.65 = 3.00$ cm, while L was 2.30 cm and thus $\Delta L = 0.70$ cm.

9. The effective Field-Length with stationary Deflection of the Jet.

It is of interest to determine the effective field-length in case of the jet carrying a constant current I so that a stationary deflection of the jet is produced. As seen from (5) in the preceding paragraph, the said deflection is given by

$$\sin \theta_d = \frac{1}{10} \cdot \frac{I}{m v^2} \int_{x_1}^{x_2} H(x)\, dx, \tag{1}$$

while with a homogeneous field of extension L_d it would be

$$\sin \theta_d = \frac{1}{10} \cdot \frac{IH}{m v^2} \cdot L_d. \tag{2}$$

Equalizing (1) and (2) and taking H to indicate the maximum-value of the actual field we find for the effective field-length L_d with a direct current through the jet

$$L_d = \frac{1}{H} \int_{x_1}^{x_2} H(x)\, dx. \tag{3}$$

If $\sin \theta_d$ taken from (2) is introduced in (7) of the preceding paragraph we find

$$\sin \theta_m = \sin \theta_d \cdot \frac{L_e}{L_d} \cdot \frac{\sin \gamma_e \frac{\pi}{2}}{\gamma_e \frac{\pi}{2}}, \tag{4}$$

from which it is seen that the amplitude with an alternating current is no longer identical with the stationary deflection produced by a direct current equal to the maximum-

value of the alternating current as in the case with a short homogeneous field. In calculating $\sin\theta_m$ we have to multiply $\sin\theta_d$ with two factors, of which the one $\dfrac{\sin\gamma_e\frac{\pi}{2}}{\gamma_e\frac{\pi}{2}}$ originates from the field not being a laminar field while the other $\dfrac{L_e}{L_d}$ is due to the field not being homogeneous.

In the case of fig. 23 we find $L_d = \dfrac{29490}{9350} = 3.15$ cm, thus appreciably different from the effective field-length with a wave-length of 13.3 cm, the factor $\dfrac{L_e}{L_d}$ being $\dfrac{3.00}{3.15} = 0.952$. With the same field and wave-length $\dfrac{\sin\gamma_e\frac{\pi}{2}}{\gamma_e\frac{\pi}{2}} = \dfrac{0.651}{0.709} = 0.919$ so that $\sin\theta_m = 0.952 \cdot 0.919 \cdot \sin\theta_d = 0.875\sin\theta_d$.

10. Damping of the Wave.

The theories stated above have all been based on the assumption that the several particles of the jet are independent of each other in their motion. Now, actually two neighbouring elements do influence each other and the influence may probably be conceived in the way illustrated in fig. 25. Here the original jet is considered as made up of disks. When a wave is formed, these disks are displaced with regard to each other. Thus the viscosity η of the fluid comes into action and will cause the amplitude to be somewhat smaller than predicted by the elementary theories above.

The wave considered in fig. 25 is of the rectangular type indicated in chapter I, and we shall here confine ourselves to that type of wave. We may consider three adjacent

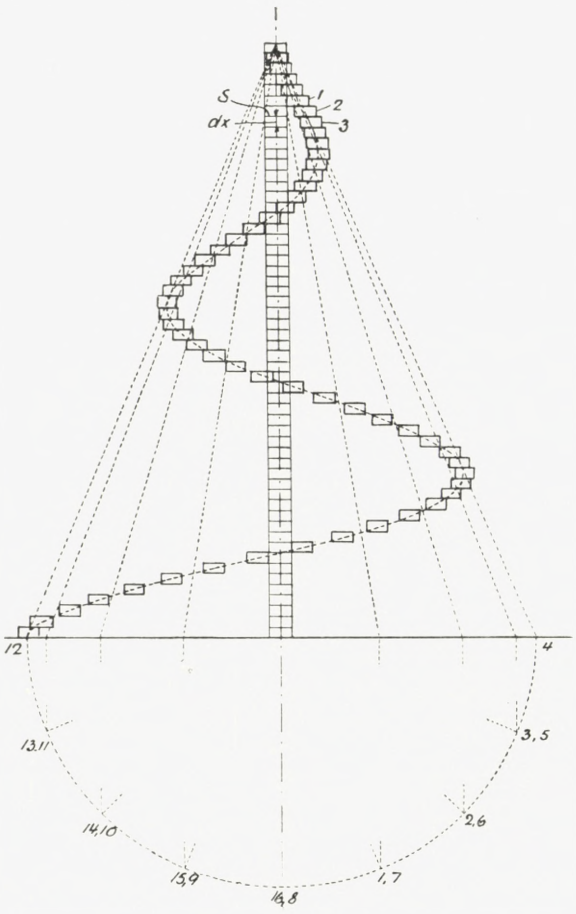


Fig. 25. Damping of Jet-Wave.

elements 1, 2, 3 of which 2 passes the laminar field of extension dl at the moment t_0 at which the alternating current producing the wave is

$$i = I \sin \omega t_0 . \tag{1}$$

In the field the element in question obtains a velocity perpendicular to the original direction of the jet given by

$$v_y = \frac{1}{10} \cdot \frac{HI}{\varrho S v} \cdot dl \cdot \sin \omega t_0 , \tag{2}$$

where ϱ stands for the density of the liquid while S is the area of the cross-section of the jet. Outside the field the element 2 is acted on by tangential forces in the surfaces of separation between 2 and the adjacent elements 1 and 3. The force originating from 1 may be written

$$K = -\eta S \cdot \frac{dv_y}{dx} \tag{3}$$

and from the element 3

$$K + \Delta K = \eta S \left[\frac{dv_y}{dx} + \frac{d}{dx}\left(\frac{dv_y}{dx}\right) dx \right]. \tag{4}$$

The resultant force is thus

$$\Delta K = \eta S \cdot \frac{d^2 v_y}{dx^2} \cdot dx. \tag{5}$$

We now take t_0 as the independent variable instead of x noting that

$$\frac{dv_y}{dx} = \frac{dv_y}{dt_0} \cdot \frac{dt_0}{dx} = -\frac{1}{v} \cdot \frac{dv_y}{dt_0} \tag{6}$$

and thus

$$\frac{d^2 v_y}{dx^2} = \frac{1}{v^2} \cdot \frac{d^2 v_y}{dt_0^2}. \tag{7}$$

From (2) it follows that

$$\frac{d^2 v_y}{dt_0^2} = -\frac{1}{10} \cdot \frac{HI}{\varrho S v} \cdot dl \cdot \omega^2 \cdot \sin \omega t_0. \tag{8}$$

Hence

$$\Delta K = -\frac{1}{10} \eta \cdot \frac{HI}{\varrho v^3} \cdot dl \cdot \omega^2 \cdot \sin \omega t_0 \cdot dx. \tag{9}$$

The motion produced by ΔK is determined by

$$m \frac{d^2 y}{dt^2} = -\frac{1}{10} \eta \cdot \frac{HI}{\varrho v^3} \cdot dl \cdot \omega^2 \cdot \sin \omega t_0 \tag{10}$$

from which

$$y = -\frac{1}{10}\cdot\frac{\eta}{m}\cdot\frac{HI}{\varrho v^3}\cdot dl\cdot\omega^2\cdot\sin\omega t_0\cdot\frac{t^2}{2}+c_1\cdot t+c_2, \tag{11}$$

c_1 and c_2 being arbitrary constants. Their values are derived from the conditions

$$y = 0 \text{ and } \frac{dy}{dt} = v_y \text{ at the moment } t = t_0$$

from which

$$c_1 = \frac{1}{10}\cdot\frac{\eta}{m}\cdot\frac{HI}{\varrho v^3}\cdot dl\cdot\omega^2\cdot\sin\omega t_0 + \frac{1}{10}\cdot\frac{HI}{\varrho Sv}\cdot dl\cdot\sin\omega t_0. \tag{12}$$

$$c_2 = \frac{1}{10}\,\frac{\eta}{m}\cdot\frac{HI}{\varrho v^3}\cdot dl\cdot\omega^2\sin\omega t_0\cdot\frac{t_0^2}{2} - \frac{1}{10}\cdot\frac{\eta}{m}\cdot\frac{HI}{\varrho v^3}\cdot dl\cdot\omega^2\cdot\sin\omega t_0\cdot t_0^2 - \frac{1}{10}\cdot\frac{HI}{\varrho Sv}\cdot dl\cdot\sin\omega t_0\cdot t_0, \tag{13}$$

which introduced in (11) give

$$y = \frac{1}{10}\,\frac{HI}{m v^2}\cdot dl\cdot x\cdot\sin\omega\left(t-\frac{x}{v}\right)\left[1-\frac{\eta\omega^2}{2\varrho v^3}x\right] \tag{14}$$

it being noted that $x = v(t-t_0)$,

Now $\frac{1}{10}\cdot\frac{HI}{m v^2}\cdot dl\cdot x$ is the amplitude y_m predicted by the elementary theory (in the case of small amplitudes). The actual amplitude may be written

$$y = f\cdot\frac{1}{10}\cdot\frac{HI}{m v^2}\cdot dl\cdot x, \tag{15}$$

where f is termed the inverse damping factor. It is less than 1 and by (14) may be written

$$f = 1-\tfrac{1}{2}\frac{\eta}{\varrho}\cdot\frac{\omega^2}{v^3}\cdot x = 1-\tfrac{1}{2}\nu\cdot\frac{\omega^2}{v^3}\cdot x \tag{16}$$

or

$$(17) \qquad f = 1 - 2\pi^2 \nu \cdot \frac{x}{v\lambda^2} = 1 - 2\pi^2 \nu \cdot T \cdot \frac{x}{\lambda} \cdot \frac{1}{\lambda^2},$$

$\nu = \frac{\eta}{\varrho}$ being the dynamical viscosity of the liquid.

Obviously the theory set forth above is based on the supposition of small damping in that $\frac{d^2 v_y}{dx^2}$ in (5) is derived from the expression (2) for the lateral velocity obtained in the field. It is thus assumed that the latter velocity is only altered by a very small amount by the damping forces. With the mercury jet-waves employed in jet-wave commutators the said assumption is as a rule justified and (17) should accordingly in the main represent the relation between the damping and the various quantities on which it may depend. Considering a mercury-wave, we have $\nu = 0.00116$ (at 18 Centigrades). Let $\frac{x}{\lambda} = 1$, $\lambda = 6$ cm and $v = 600$ cm per sec. then $2\pi^2 \nu \cdot \frac{x}{v\lambda^2} = 0.635 \cdot 10^{-5}$, i. e. very small compared to 1. Practically no damping should thus be expected. As a matter of fact the damping in a case like that considered is so small that it is difficult to measure it, and therefore also to test the theory in order to see whether the conception of fig. 25 holds good, or whether one is justified in using for η (or ν) the value corresponding to a laminar flow of the liquid. Obviously the theory now indicated does not take all forces into account. Thus also the surface-tension will undoubtedly give rise to damping. We shall not, however, go further into the problem of the said damping, it being proposed to subject the whole question to a special experimental investigation.

Provided, however, that the expression (17) holds good in the main, information of considerable interest may be

derived from it. In the first place it is seen that the damping is independent of the diameter of the jet, a fact which is easily understood, for according to (5) the damping force acting on an element of the wave is proportional to the area S of the cross-section, but the mass of the element is proportional to the same quantity, and so the motion becomes independent of S. Furthermore it is seen that the damping observed at a distance which, measured in wavelengths, has a definite value $\left(\frac{x}{\lambda} \text{ constant}\right)$, is inversely as λ^2. The damping thus probably increases very markedly with decreasing λ or, with constant velocity v, with increasing frequency. Finally the expressions (16) and (17) predict a damping for water which is ab. 10 times greater than for mercury, ν being ab. 10 times less for the latter liquid than for the former.

CHAPTER III

Particular Properties of the Jet-Wave.

1. Slope and Cross-Section. Rectangular Jet-Wave Type.

In the present chapter we shall consider a series of special properties of the rectangular and the circular jet-waves, discussed above.

The rectangular type may be represented by

$$(1)\quad y = \alpha x \sin \omega\left(t - \frac{x}{v}\right) = \alpha x \sin(\omega t - \mu x),$$

α indicating tangens to the angle θ_m, fig. 26.

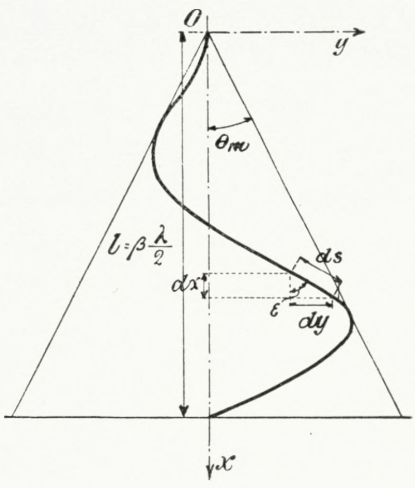


Fig. 26. Jet-Wave, rectangular Type.

The slope of an element ds of the wave against the x-axis is determined by

$$(2)\quad tg\,\varepsilon = \frac{dy}{dx}$$

or from (1) by

$$(3)\quad tg\,\varepsilon = \alpha \sin(\omega t - \mu x) - \mu\alpha x \cos(\omega t - \mu x).$$

The slope in a certain point x, y is found from (3) by first determining by means of (1) the moment t at which the wave passes the said point. The slope in

the x-axis is of special interest. For points of the latter $y = 0$ i. e.

(4) $\sin(\omega t - \mu x) = 0$ and (5) $\cos(\omega t - \mu x) = \pm 1$.

Hence

(6) $$tg\,\varepsilon = \mp \mu \alpha x = \mp \pi \alpha \beta,$$

β standing for $\dfrac{x}{\left(\dfrac{\lambda}{2}\right)}$.

The element ds of the wave must contain the same amount of liquid as the element dx of the original jet, dx being the projection of ds on the x-axis. If therefore S_0 indicates the area of the cross-section of the original jet and S the corresponding quantity of the element ds, then

(7) $$S \cdot ds = S_0 \cdot dx$$

from which

(8) $$S = \frac{S_0}{\sqrt{1 + \left(\dfrac{dy}{dx}\right)^2}}.$$

Hence the cross-section of the wave in the x-axis is

(9) $$S = \frac{S_0}{\sqrt{1 + \pi^2 \alpha^2 \beta^2}}$$

and the diameter

(10) $$d = \frac{d_0}{\sqrt[4]{1 + \pi^2 \alpha^2 \beta^2}},$$

d_0 being the diameter of the original jet.

For $\alpha = 0.5$, $\beta = 1.8$, (6) gives $tg\,\varepsilon = 2.83$, $\varepsilon = 70°30'$, while, from (9) $S = \dfrac{S_0}{2.99} = 0.333 \cdot S_0$ and $d = 0.577\, d_0$.

2. Slope and Cross-section. Circular Wave-type.

A wave of the circular type may generally be represented by

(1) $$\sin\theta = \sin\theta_m \sin\omega\left(t - \frac{r}{v}\right) = \sin\theta_m \sin(\omega t - \mu r).$$

From fig. 27 we see that the slope of an element ds towards the radius-vector r is determined by

$$tg\,\varepsilon = \frac{r\,d\theta}{dr}. \tag{2}$$

Hence from (1)

$$tg\,\varepsilon = -\frac{\sin\theta_m}{\cos\theta}\cdot\frac{r\,\omega}{v}\cos(\omega t-\mu r). \tag{3}$$

Again the slope in a given point r, θ is found by eliminating t from (1) and (3). For points in the axis of the original jet, $\theta = 0$,

$$\sin(\omega t-\mu r) = 0 \tag{4}$$

and

$$\cos(\omega t-\mu r) = \pm 1 \tag{5}$$

so that

$$tg\,\varepsilon = \mp\sin\theta_m\cdot\frac{r\,\omega}{v} = \mp\pi\beta\sin\theta_m = \mp\pi\beta\alpha', \tag{6}$$

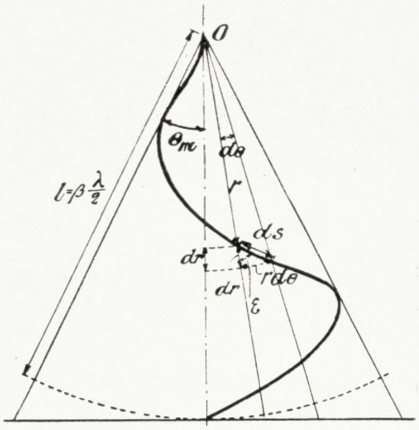


Fig. 27. Jet-Wave, circular Type.

if $\beta = \dfrac{r}{\left(\frac{\lambda}{2}\right)}$ and $\alpha' = \sin\theta_m$. The difference from the rectangular wave is thus that $\alpha = tg\,\theta_m$ is replaced by $\alpha' = \sin\theta_m$.

With the circular jet-wave the element ds of the wave contains the same volume of liquid as the element dr of the original jet, dr being now the circular projection of ds. Therefore

$$S\,ds = S_0\,dr \tag{7}$$

or

$$S = \frac{S_0}{\sqrt{1+\left(\frac{r\,d\theta}{dr}\right)^2}} = \frac{S_0}{\sqrt{1+tg^2\varepsilon}} \tag{8}$$

thus for points of the axis

$$S = \frac{S_0}{\sqrt{1+\pi^2\alpha'^2\beta^2}} \tag{9}$$

and

$$d = \frac{d_0}{\sqrt[4]{1+\pi^2\alpha'^2\beta^2}}. \tag{10}$$

For $\beta = 1.8$, $\alpha = tg\,\theta_m = 0.5$ i. e. $\alpha' = \sin\theta_m = 0.447$ we find from (6) $tg\,\varepsilon = 2.53$, $\varepsilon = 68°27'$ and from (8) and (10) $S = 0.367\,S_0$ and $d = 0.606\,d_0$. Under the same conditions the rectangular wave is thus a little more horizontal (vertical jet assumed) than the circular wave.

3. Electrical Resistance of the Wave. Rectangular Type.

Of very great importance in certain applications (jet-wave commutators) is the question of the ratio of the resistance of the wave and the resistance of the corresponding piece of the original jet. We start with the rectangular wave

$$y = \alpha x \sin\omega\left(t-\frac{x}{v}\right) = \alpha x \sin(\omega t - \mu x). \tag{1}$$

The resistance of the wave from its starting-point $x = 0$ to the plane $x = l$, fig. 26, is determined by

$$R = \int_0^l k\cdot\frac{ds}{\frac{\pi}{4}d^2} = \frac{k}{\frac{\pi}{4}d_0^2}\int_0^l\left(\frac{ds}{dx}\right)^2 dx \tag{2}$$

as

$$d_0^2\,dx = d^2\cdot ds. \tag{3}$$

In (2) k indicates the specific resistance of the liquid. The resistance in the length l of the original jet is

$$R_0 = \frac{k}{\frac{\pi}{4}d_0^2}\cdot l. \tag{4}$$

The ratio between the resistances of the undulating and non-undulating jet is thus

$$F = \frac{R}{R_0} = \frac{1}{l}\int_0^l \left(\frac{ds}{dx}\right)^2 dx = 1 + \frac{1}{l}\int_0^l \left(\frac{dy}{dx}\right)^2 dx \tag{5}$$

or

$$F - 1 = \frac{1}{l}\int_0^l \left(\frac{dy}{dx}\right)^2 dx. \tag{6}$$

From (1)

$$\frac{dy}{dx} = \alpha \sin(\omega t - \mu x) - \mu\alpha x \cos(\omega t - \mu x), \tag{7}$$

hence

$$\begin{aligned}\left(\frac{dy}{dx}\right)^2 &= \alpha^2 \sin^2(\omega t - \mu x) + \mu^2 \alpha^2 x^2 \cos^2(\omega t - \mu x) \\ &\quad - 2\mu\alpha^2 x \sin(\omega t - \mu x)\cos(\omega t - \mu x) \\ &= \alpha^2 \cdot \frac{1 - \cos 2(\omega t - \mu x)}{2} - \mu\alpha^2 x \sin 2(\omega t - \mu x) \\ &\quad + \mu^2 \alpha^2 x^2 \frac{1 + \cos 2(\omega t - \mu x)}{2}.\end{aligned} \tag{8}$$

The average value taken over the time of $F - 1$ is found by carrying out the integration indicated in (6) for those members of (8) only which do not contain trigonometric functions as the latter members are bound to disappear, being periodic functions of time with a frequency twice that of the jet-wave so that the average taken over a period of the latter is zero. Hence the average value of $F - 1$ is simply

$$\overline{F-1} = \frac{\alpha^2 \mu^2 l^2}{6} + \frac{\alpha^2}{2} \tag{9}$$

or with $l = \beta \frac{\lambda}{2}$

$$\overline{F-1} = \frac{\alpha^2 \beta^2 \pi^2}{6} + \frac{\alpha^2}{2} \tag{10}$$

it being noted that $\mu = \frac{2\pi}{\lambda}$.

The variations in the resistance of the jet-wave are

found by carrying out the integration (6) for the periodic members of (8). The result may be written:

$$
\begin{aligned}
& \Delta(F-1) \\
&= -\frac{\alpha^2}{4}\left[\frac{\sin\mu l}{\mu l}\cos 2(\omega t-\mu l)\right. \\
&\quad \left.+\mu l\sin 2(\omega t-\mu l)+\cos 2(\omega t-\mu l)\right] \\
(11) &= -\frac{\alpha^2}{4}\left[\left(\frac{\sin\pi\beta}{\pi\beta}\cos\pi\beta-\pi\beta\sin 2\pi\beta+\cos 2\pi\beta\right)\cos 2\omega t\right. \\
&\quad \left.+\left(\frac{\sin\pi\beta}{\pi\beta}\sin\pi\beta+\pi\beta\cos 2\pi\beta+\sin 2\pi\beta\right)\sin 2\omega t\right] \\
&= -\frac{\alpha^2}{4}(A\sin 2\omega t+B\cos 2\omega t)=-\frac{\alpha^2}{4}\sqrt{A^2+B^2}\sin(2\omega t+\varphi)
\end{aligned}
$$

where $tg\,\varphi=\frac{B}{A}$. The amplitude of the periodic variations of double frequency is

$$
\begin{aligned}
& \frac{\alpha^2}{4}\sqrt{A^2+B^2} \\
(12) &= \frac{\alpha^2}{4}\sqrt{\left(\frac{\sin\pi\beta}{\pi\beta}\right)^2+(\pi\beta)^2+1-2\sin^2\pi\beta+2\frac{\sin\pi\beta}{\pi\beta}\cos\pi\beta} \\
&= \frac{\alpha^2}{4}\sqrt{\left(\frac{\sin\pi\beta}{\pi\beta}\right)^2+\cos 2\pi\beta+2\frac{\sin 2\pi\beta}{2\pi\beta}+(\pi\beta)^2}\,.
\end{aligned}
$$

With increasing extension β of the wave the latter expression tends to $\frac{\alpha^2}{4}\cdot\pi\beta$ or to $\frac{\alpha^2\beta^2\pi^2}{4\pi\beta}$. Hence for large values of β $F-1$ may be expressed by

$$
(13)\qquad F-1=\frac{\alpha^2\beta^2\pi^2}{6}\left[1-\frac{3}{2}\cdot\frac{1}{\pi\beta}\sin(2\omega t+\varphi)\right]+\frac{\alpha^2}{2}
$$

from which it is again seen that $F-1$ with increasing β tends to a value independent of time, namely the average value $\overline{F-1}=\frac{\alpha^2\beta^2\pi^2}{6}+\frac{\alpha^2}{2}$. In tab. I the function

$$F = 1 + \frac{\alpha^2 \beta^2 \pi^2}{6} + \frac{\alpha^2}{2} - \frac{\alpha^2}{4}\sqrt{A^2 + B^2}\sin(2\omega t + \varphi)$$

is illustrated through numerical values of the constant and variable part, and of their ratio. The latter ratio measures the relative variations of the resistance of the jet-wave considered. It is seen that with $\alpha = 0.5$ and $\beta = 2$ the resistance of the wave varies with an amplitude of ab. 14 per cent. of the average resistance. Obviously, in the case considered, the relative amplitude of the resistance has a maximum for some value between $\beta = 2$ and $\beta = 10$.

Table I.

β	1. $\frac{\alpha^2}{4}\sqrt{A^2+B^2}$, $\alpha = 0.5$	2. $1 + \frac{\alpha^2\beta^2\pi^2}{6} + \frac{\alpha^2}{2}$	1./2.
0.5	0.0856	1.228	0.070
1.0	0.206	1.536	0.134
1.5	0.288	2.052	0.140
2.0	0.398	2.775	0.144
10.0	3.93	42.195	0.093

4. Resistance of Wave with constant Amplitude.

For the sake of completeness a formula for the resistance of a simple sine-shaped wave of constant amplitude may be derived. The wave may be represented by

(1) $$y = y_0 \sin(\omega t - \mu x)$$

from which

(2) $$\left(\frac{ds}{dx}\right)^2 = 1 + y_0^2 \mu^2 \cos^2(\omega t - \mu x).$$

Hence from (5) in the preceding paragraph

$$(3) \qquad \begin{aligned} F-1 &= \frac{y_0^2\mu^2}{l}\int_0^l \cos^2(\omega t-\mu x)\,dx \\ &= \frac{y_0^2\mu^2}{2} - \frac{y_0^2\mu^2}{4\mu l}\left[\sin 2(\omega t-\mu l) - \sin 2\omega t\right]. \end{aligned}$$

The average value of $F-1$ over the time is thus

$$(4) \qquad \overline{F-1} = \frac{y_0^2\mu^2}{2} = \frac{\gamma^2\pi^2}{2},$$

where $\gamma = \dfrac{y_0}{\left(\frac{\lambda}{2}\right)}$.

The expression (3) may be written

$$(3') \qquad F-1 = \frac{y_0^2\mu^2}{2}\left[1+\frac{\sin\mu l}{\mu l}\cos(2\omega t-\mu l)\right].$$

The second member in the brackets is maximum or minimum at the moments determined by

$$(5) \qquad t = \frac{p+\beta}{4}\cdot T = \beta\frac{T}{4} + p\frac{T}{4} \text{ where } p = 0, 1, 2, \ldots$$

and where $\beta = \dfrac{l}{\left(\frac{\lambda}{2}\right)}$. The member is zero at the moments

$$(6) \qquad t = \frac{\frac{p}{2}+\beta}{4}\,T = \beta\frac{T}{4} + p\frac{T}{8} \text{ where } p = 1, 2, 3, \ldots$$

For special values of l, resp. β, $F-1$ is independent of time, thus for the values given by $\sin\mu l = 0$ (except $\mu l = 0$) i. e. when

$$(7) \qquad \mu l = p\cdot\pi, \ (p = 1, 2, 3, \ldots)$$

thus for

$$(7') \qquad \beta = p, \ (p = 1, 2, 3, \ldots)$$

The greatest variations in $F-1$ are obtained when l is determined by

$$tg\,\mu l = tg\,\pi\beta = \pi\beta \tag{8}$$

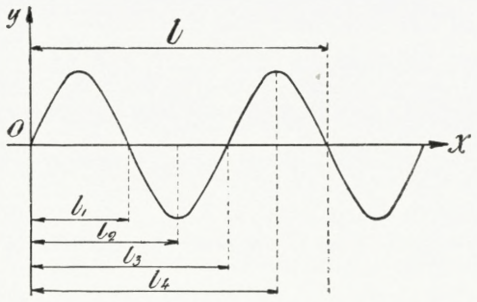
that is to say, approximately when

$$\beta\pi = p\cdot\frac{\pi}{2},\ (p = 3,\ 5,\ 7) \tag{9}$$

thus for

$$\beta = \frac{p}{2}. \tag{10}$$

Fig. 28 illustrates some of the relations indicated.



l_1, l_3 *no variations in resistance.*
l_2, l_4 *maximum of variation.*

Fig. 28. Jet-Wave, constant Amplitude.

5. Resistance of a Jet-Wave of circular Type.

We proceed to consider the resistance of a wave of the type in fig. 27. In this wave the element ds contains, as indicated, the same amount of liquid as the circular projection dr of the original jet. Hence the ratio of the resistance of the wave out to a circle with radius l, and the resistance of the length l of the original jet is now, compare paragraph 3,

$$F = \frac{R}{R_0} = \frac{1}{l}\int_0^l \left(\frac{ds}{dr}\right)^2 dr \tag{1}$$

or as

$$\left(\frac{ds}{dr}\right)^2 = 1+\left(\frac{r\,d\theta}{dr}\right)^2 \tag{2}$$

$$F-1 = \frac{1}{l}\int_0^l r^2\left(\frac{d\theta}{dr}\right)^2 \cdot dr. \tag{3}$$

The wave may be represented by

$$\sin\theta = \alpha' \sin(\omega t-\mu r). \tag{4}$$

From (4)

$$r^2\left(\frac{d\theta}{dr}\right)^2 = \frac{\mu^2\alpha'^2 r^2\cos^2(\omega t-\mu r)}{1-\alpha'^2\sin^2(\omega t-\mu r)}. \tag{5}$$

Thus

$$F-1 = \frac{1}{l}\int_0^l \mu^2\alpha'^2 r^2\cos^2(\omega t-\mu r)\left[1-\alpha'^2\sin^2(\omega t-\mu r)\right]^{-1} dr. \tag{6}$$

By developing $\left[1-\alpha'^2\sin^2(\omega t-\mu r)\right]^{-1}$ in series (6) may be written

$$\begin{aligned} F-1 = \frac{\mu^2\alpha'^2}{l}\int_0^l r^2\big[&1+\alpha'^2\sin^2(\omega t-\mu r)+\alpha'^4\sin^4(\omega t-\mu r)\\ &+\alpha'^6\sin^6(\omega t-\mu r)+\alpha'^8\sin^8(\omega t-\mu r)-\sin^2(\omega t-\mu r)\\ &-\alpha'^2\sin^4(\omega t-\mu r)-\alpha'^4\sin^6(\omega t-\mu r)-\alpha'^6\sin^8(\omega t-\mu r)\big]\,dr. \end{aligned} \tag{7}$$

After this the powers of the trigonometric functions are expressed by trigonometric functions of multiples of $(\omega t-\mu r)$ by means of the following formulae.

$$\sin^2 z = \frac{1}{2}(1-\cos 2z)$$

$$\sin^4 z = \frac{1}{8}(\cos 4z-4\cos 2z+3)$$

$$\sin^6 z = -\frac{1}{32}(\cos 6z-6\cos 4z+15\cos 2z-10)$$

$$\sin^8 z = \frac{1}{128}(\cos 8z-8\cos 6z+28\cos 4z-56\cos 2z+35).$$

If, however, as is generally the case, merely the average value $\overline{F-1}$ over the time is required, it suffices to carry out the integration with regard to those members of (2) which do not depend on trigonometric functions. In this way we find

$$
\begin{aligned}
\overline{F-1} &= \left[\alpha'^2 + \frac{\alpha'^4}{2} + \frac{3}{8}\alpha'^6 + \frac{5}{16}\alpha'^8 - \frac{\alpha'^2}{2} - \frac{3}{8}\alpha'^4 \right. \\
&\quad \left. - \frac{5}{16}\alpha'^6 - \frac{35}{128}\alpha'^8\right] \mu^2 \cdot \frac{1}{l}\int_0^l r^2\, dr \\
&= \frac{\mu^2 \alpha'^2 l^2}{6}\left(1 + \frac{1}{4}\alpha'^2 + \frac{1}{8}\alpha'^4 + \frac{5}{64}\alpha'^6 + \ldots\right) \\
&= \frac{\alpha'^2 \cdot \beta^2 \cdot \pi^2}{6}\left(1 + \frac{1}{4}\alpha'^2 + \frac{1}{8}\alpha'^4 + \frac{5}{64}\alpha'^6 + \ldots\right).
\end{aligned} \tag{8}
$$

As an example we may consider a jet-wave for which $\alpha = tg\,\theta_m = 0.5$ or $\alpha' = \sin\theta_m = 0.447$. With $\beta = 2$ we find from (8) $\overline{F-1} = 1.74$ while for a rectangular wave the expression (10) paragraph 3 gives 1.72. There is thus only a slight difference between the two types of waves with regard to resistance.

A good many applications may be made of the dependency between the resistance of a jet-wave and the quantities on which the said resistance depends. The general character of the said applications may be thus elucidated. The resistance of the wave out to a given distance l is determined by

$$R = \overline{F} \cdot l \cdot r, \tag{1}$$

r being the resistance of one cm of the original jet. On the other hand we have approximately

$$\overline{F} = 1 + \frac{\alpha'^2 \beta^2 \pi^2}{6} \tag{2}$$

or roughly, if the second member is tolerably great compared to 1,

$$\overline{F} = \frac{\alpha'^2 \beta^2 \pi^2}{6}. \tag{3}$$

Now β is, with a constant value of l, proportional to the frequency $n = \frac{1}{T}$ and so it is seen from (1) and (3) that

$$\frac{\Delta R}{R} = 2\frac{\Delta n}{n} \tag{4}$$

i. e. a certain percentage change in the frequency gives rise to double the percentage change in resistance. A change in frequency may thus be measured through the corresponding change in resistance. (Jet-wave frequencymeter). With constant frequency and constant field a change in the current producing the jet will produce double the percentage change in the resistance as α' is proportional to the said current. A more complex system is indicated in fig. 29. The wave is produced through the interaction between a constant alternating current, supplied by the source V_A, and a constant field produced by the magnet M. The latter has two windings of which the one may be fed from the storage cell or battery B, while the other may be inserted in a d. c. circuit I. Now if the current in the latter circuit is raised, this will, according to the direction of the current in the winding on the magnet, give rise either to an increase or a decrease of the resistance in the wave between the two electrodes E_1 and E_2. So by the current in I we are able to control the resistance of another circuit II. Obviously a good many combinations of the kind in fig. 29 are possible. It may be noted that the resistance between two electrodes such as E_1 and E_2 is given by

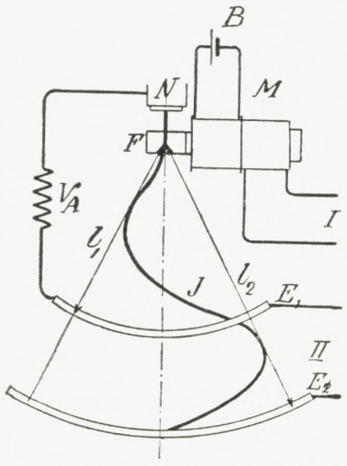


Fig. 29. Control of Resistance through magnetising Current.

$$R = rl_2 \cdot \overline{F}(\beta_2) - rl_1 \overline{F}(\beta_1) \tag{5}$$

thus approximately by

$$R = r(l_2 - l_1) + r \cdot \frac{\pi^2 \alpha'^2}{6} (\beta_2^2 - \beta_1^2). \tag{6}$$

6. Resistance between an Electrode in the Axis of the Wave and an Electrode perpendicular to the said Axis.

In fig. 30a E and E_2 represent two adjacent electrodes, the one in the axis of the jet-wave, J, the other perpendicular to the said axis. The jet-wave will connect E and E_2 during the passage of every second half-wave. We shall

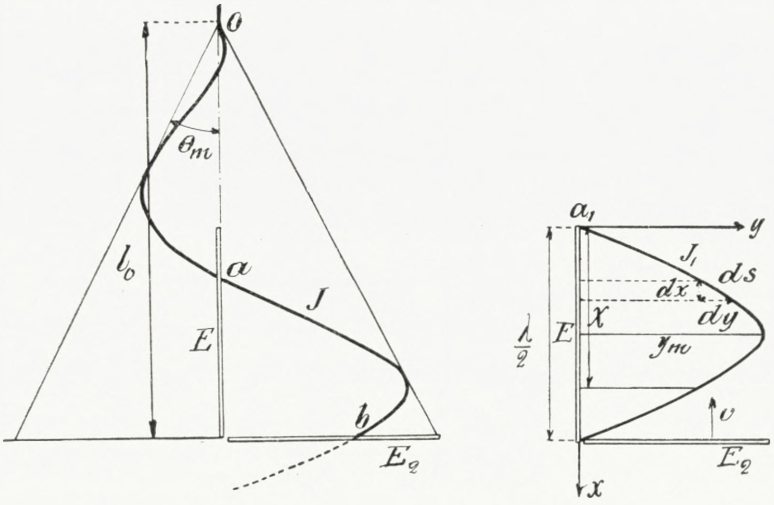


Fig. 30a—b. Resistance of Wedge-Commutator.

endeavour to derive a formula for the average resistance taken over the time of passage of the part of the wave between E and E_2, the problem being of considerable interest in connection with certain practical applications of the wave. (Resistance of the Wedge Commutator).

In order to simplify the problem we shall replace the wave in fig. 30a by a simple sine-shaped wave of constant amplitude, J_1, fig. 30b. In the position shown the said wave may be represented by

$$y = y_m \sin \mu x. \tag{1}$$

The resistance of the element ds may be written, compare paragraph 3,

$$dR = \frac{k}{S_0}\left[1+\left(\frac{dy}{dx}\right)^2\right]dx, \tag{2}$$

S_0 indicating the area of the cross-section of the original jet. From (1) we get

$$dR = \frac{k}{S_0}(1 + y_m^2\mu^2\cos^2\mu x)\,dx. \tag{3}$$

Thus the resistance from the origin of the wave a_1 to the abscissa x is

$$\begin{aligned} R &= \frac{k}{S_0}\int_0^x (1+y_m^2\mu^2\cos^2\mu x)\,dx \\ &= \frac{k}{S_0}\cdot x + \frac{k}{S_0}\,\frac{y_m^2\mu^2}{2}\,x + \frac{k}{S_0}\,\frac{y_m^2\mu^2}{4\mu}\sin(2\mu x). \end{aligned} \tag{4}$$

In order to obtain the average value in question we now put $x = vt$ and form the integral

$$\bar{R} = \frac{1}{\left(\frac{T}{2}\right)}\cdot\frac{k}{S_0}\int_0^{\frac{T}{2}}\left(vt+\frac{y_m^2\mu^2}{2}\,vt+\frac{y_m^2\mu^2}{4\mu}\sin 2\mu vt\right)dt. \tag{5}$$

This is the same as to assume that the electrode E_2 moves with the velocity of the jet upwards while the wave is kept in the position shown in fig. 30b. The last member in the brackets does not contribute to $\bar{R}$. Hence

$$\bar{R} = \frac{k}{S_0}\cdot\frac{\lambda}{2}\cdot\frac{1}{2}\left(1+\frac{y_m^2\mu^2}{2}\right). \tag{6}$$

Thus, if F now indicates the ratio of $\bar{R}$ and the resistance $\frac{k}{S_0}\cdot\frac{\lambda}{2}$ of the length $\frac{\lambda}{2}$ of the original jet, we have

$$F = \frac{1}{2}\left(1+\frac{y_m^2\mu^2}{2}\right). \tag{7}$$

Introducing the notations $\frac{y_m}{l} = \alpha$ and $\frac{l}{\left(\frac{\lambda}{2}\right)} = \beta$ and remembering that $\mu = \frac{2\pi}{\lambda}$, we may write

$$F = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\pi^2 \alpha^2 \beta^2}{2}\right). \tag{8}$$

In the application of (8) to the actual wave in fig. 30a the question is what value should be ascribed to β. It has been found that good agreement between observed and calculated values is established if β is determined as

$$\beta = \frac{l_0}{\left(\frac{\lambda}{2}\right)} - \frac{1}{4} = \beta_0 - \frac{1}{4}, \tag{9}$$

β_0 being the distance from the starting-point O of the wave to the electrode E_2 measured in half-wave-lengths. Thus for a wave $\alpha = 0.4$, $\beta = 1.8$, $d = 4.20$ mm (diameter of jet) the resistance here considered was found by measurement to be 5.0 milli-ohm, while from (8) and (9) was found 5.4 milli-ohm. The agreement was quite sufficient for the application. Actually the wave was not of the rectangular type indicated in fig. 30a but of the circular type. On the other hand, the electrode E_2 was approximately bent according to a circle with its centre in O. Judging from the comparison at the end of paragraph 5, it seems justifiable to assume that if (8) and (9) hold good for a rectangular wave in combination with a straight electrode E_2 as in fig. 30a, they may also be used in the case of the actual combination described.

7. Temperature-Gradient in a Jet carrying an electric Current.

In a jet carrying an electric current the temperature will rise from the point at which the current is introduced,

say the nozzle, in the direction of the flow. An element Δx of the jet will commence heating at the moment it enters the current-carrying part of the jet, and it will go on heating as long as it is moving inside the said part. Its temperature must therefore increase steadily which means that the temperature of the jet must rise in the direction of the motion. The amount of heat dQ stored up in the element Δx during the time dt is

$$dQ = 0.239\, I^2 k \frac{\Delta x}{S} \cdot dt \text{ (g. cal.)}, \tag{1}$$

I being the current in Amp., k the specific resistance of the liquid in Ohm per cm/cm^2, and S the area of the cross-section of the jet in cm^2. The corresponding rise of temperature $d\vartheta$ is accordingly given by

$$c\varrho S \cdot \Delta x \cdot d\vartheta = 0.239\, I^2 k \cdot \frac{\Delta x}{S}\, dt, \tag{2}$$

c being the specific heat and ϱ the density of the liquid. During the interval dt the jet particle proceeds by the distance dx where

$$dx = v\, dt, \tag{3}$$

v being the velocity of the jet in cm/sec. Hence the rise of temperature along a piece dx of the jet is

$$d\vartheta = 0.239 \frac{k}{c\varrho} \cdot \frac{I^2}{vS^2} \cdot dx \tag{4}$$

from which follows that the temperature gradient (rise per cm) is

$$\dot{\vartheta} = 0.239 \cdot \frac{k}{c\varrho} \cdot \frac{I^2}{vS^2}. \tag{5}$$

With a mercury jet $k = 0.958 \cdot 10^{-4}$, $c = 0.033$, $\varrho = 13.6$ from which

(6) $$\dot{\vartheta} = 5.10 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{I^2}{vS^2} \quad \begin{matrix} \text{(Centigrade/cm,} \\ \text{Amp., cm/sec, cm}^2\text{).} \end{matrix}$$

The expression (5) is derived without the conductivity and the radiation of heat being taken into account. Estimates of the effect of the said factors show that in most cases they are practically insignificant. In a test of the theory the liquid from the jet was collected in a simple calorimeter and its temperature measured. With a mercury jet of 1.5 mm, a velocity of 253 cm/sec and a current of 20 Amp., the two values 0.213 and 0.232 centigrades were found for $\dot{\vartheta}$ while the value 0.257 centigrades is derived from (6). The difference between the observed and calculated values may easily be explained by the great difficulties of the measurement.

8. Heating of a Jet-Wave of rectangular Type.

In the most important application of the jet-wave, that of the jet-wave commutator, heavy currents are transmitted through the wave and it is thus the heating of the same which is of interest. We shall consider a particle Δs, fig. 31, which originates from a length Δx of the jet. The said particle is emitted from the centre O of the field at the moment t_0 in the direction θ. At the moment t it has reached the plane x as Δs. We shall assume the wave to have been produced by a current

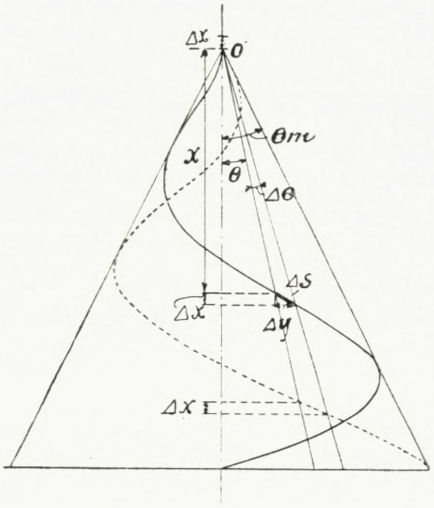


Fig. 31. Heating of a Jet-Wave, rectangular Type.

$$i = I_0 \sin \omega t. \tag{1}$$

The direction θ of the path of the particle in question is, compare chapt. I, determined by

$$tg\,\theta = \alpha \sin \omega t_0, \tag{2}$$

where $\alpha = tg\,\theta_m$. The length Δs of the particle is determined by

$$\Delta s^2 = \Delta x^2 + \Delta y^2, \tag{3}$$

where the connection between Δx and Δy is given by the equation of the wave at the moment t. The latter is

$$y = \alpha x \sin \omega \left(t - \frac{x}{v} \right). \tag{4}$$

Hence

$$\Delta y = \left[\alpha \sin \omega \left(t - \frac{x}{v} \right) - \alpha \cdot \frac{x\omega}{v} \cos \omega \left(t - \frac{x}{v} \right) \right] \Delta x \tag{5}$$

or, as

$$x = v(t - t_0) \tag{6}$$

$$\Delta y = \left[\alpha \sin \omega t_0 - \alpha \frac{x\omega}{v} \cos \omega t_0 \right] \Delta x. \tag{7}$$

Inserting in (3) we find

$$\Delta s^2 = \left[1 + \left(\alpha \sin \omega t_0 - \alpha \frac{x\omega}{v} \cos \omega t_0 \right)^2 \right] \Delta x^2. \tag{8}$$

The resistance of Δs is

$$\Delta R = \frac{k}{S} \Delta s, \tag{9}$$

where the area of the cross-section S of Δs is determined by

$$S \cdot \Delta s = S_0 \Delta x, \tag{10}$$

S_0 being the area of cross-section of the original jet. Thus

$$\Delta R = \frac{k}{S_0 \Delta x} \cdot \Delta s^2 = \frac{k}{S_0} \left[1 + \left(\alpha \sin \omega t_0 - \alpha \frac{x\omega}{v} \cos \omega t_0 \right)^2 \right] \Delta x. \tag{11}$$

The amount of heat dQ accumulated in Δs during the time $dt = \frac{dx}{v}$ is

$$dQ = 0.239\, I^2 \Delta R \cdot dt$$

$$(12) \quad = 0.239 \frac{I^2 k}{S_0} \left[1 + \left(\alpha \sin \omega t_0 - \alpha \frac{x\omega}{v} \cos \omega t_0\right)^2\right] \Delta x \cdot \frac{dx}{v}$$

and the corresponding rise of temperature $d\vartheta$ is determined by

$$(13) \qquad c\varrho S_0 \Delta x \cdot d\vartheta = dQ$$

from which

$$(14) \quad d\vartheta = 0.239 \cdot \frac{I^2 k}{c\varrho S_0^2 v} \left[1 + \left(\alpha \sin \omega t_0 - \alpha \frac{x\omega}{v} \cos \omega t_0\right)^2\right] dx.$$

The rise of temperature obtained during the passage from the centre of the field to the distance x is found by integration of (14) from 0 to x. The result is

$$(15) \quad \vartheta = \frac{0.239\, I^2 k}{c\varrho S_0^2 v} \left[x + x\alpha^2 \sin^2 \omega t_0 - x^2 \frac{\omega}{v} \alpha^2 \sin \omega t_0 \cos \omega t_0 + \frac{1}{3} x^3 \frac{\alpha^2 \omega^2}{v^2} \cos^2 \omega t_0\right].$$

For the particle emitted at the moment $t_0 = 0$, thus the particle travelling along the axis of the wave, we get

$$(16) \qquad \vartheta = \frac{0.239\, I^2 k}{c\varrho S_0^2 v} \left[x + \frac{1}{3} \frac{\alpha^2 \pi^2}{\left(\frac{\lambda}{2}\right)^2} \cdot x^3\right].$$

Here the first member represents the rise of temperature ϑ_0 in a non-undulating jet of length x. To this rise is added an amount $\Delta\vartheta$ which, measured in relation to ϑ_0, is

$$(17) \qquad \frac{\Delta\vartheta}{\vartheta_0} = \frac{1}{3} \pi^2 \alpha^2 \beta^2,$$

β standing for $\frac{x}{\left(\frac{\lambda}{2}\right)}$. If for instance $\alpha = 0.5$, $\beta = 2$ then

$\frac{\Delta\vartheta}{\vartheta_0} = \frac{\pi^2}{3} = 3.3$. The rise of temperature along the axis is thus more than four times that in the original jet carrying the same current.

For the particle travelling along the path of greatest deviation, thus corresponding to $\omega t_0 = \frac{\pi}{2}$, is found

$$(18) \qquad \vartheta = \frac{0.239\, I^2 k}{c\varrho S_0^2 v}(x+\alpha^2 x) = \frac{0.239\, I^2 k}{c\varrho S_0^2 v} \cdot \frac{x}{\cos^2\theta_m}.$$

One would expect to find a rise of temperature equal to that in a straight jet of length $\frac{x}{\cos\theta_m}$, velocity $\frac{v}{\cos\theta_m}$ and area of cross-section $S_0 \cos\theta_m$. Actually the formula gives the value anticipated.

The rise of temperature in a piece of the wave between two planes perpendicular to the axis of the wave at the distances x_1 and x_2 from the origin of the said wave, is of course calculated as the difference between the values found for ϑ from the formula above by inserting x_2 and x_1 for x.

9. Heating of a Wave of circular Type.

Finally we shall consider the heating of a wave of the circular type, fig. 32. Again we shall imagine the wave to be produced by a current

$$(1) \qquad i = I_0 \sin\omega t$$

and we shall fix our attention on a particle Δs originating from a member Δr of the non-undulating jet. The said particle may pass the centre of the field at the moment t_0. It will then be sent out in a direction given by

$$(2) \qquad \sin\theta = \sin\theta_m \cdot \sin\omega t_0.$$

The length Δs of the wave-element formed by the particle at the moment t at the distance r from the origin of the wave is determined by

$$\Delta s^2 = r^2 \Delta\theta^2 + \Delta r^2. \tag{3}$$

The connection between $\Delta\theta$ and Δr is found from the equation of the wave

$$\sin\theta = \sin\theta_m \sin\omega\left(t - \frac{r}{v}\right) \tag{4}$$

which gives

$$\Delta r = -\frac{\cos\theta}{\cos\omega t_0} \cdot \frac{v}{\omega} \cdot \frac{1}{\sin\theta_m} \cdot \Delta\theta = A\,\Delta\theta \tag{5}$$

it being noted that

$$r = v(t - t_0). \tag{6}$$

From (3) and (5) is found

$$\Delta s^2 = (r^2 + A^2)\,\Delta\theta^2. \tag{7}$$

The resistance in Δs is

$$\Delta R = k\frac{\Delta s}{S}, \tag{8}$$

where

$$S\Delta s = S_0 \Delta r. \tag{9}$$

From (7), (8) and (9) is derived

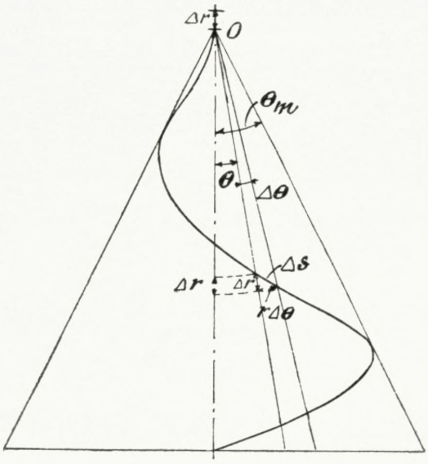


Fig. 32. Heating of a Jet-Wave, circular Type.

$$\Delta R = \frac{k}{S_0 A}(r^2 + A^2)\,\Delta\theta. \tag{10}$$

During the motion through the distance dr, taking the time $dt = \frac{dr}{v}$, a quantity of heat dQ is stored up in the element Δs, where

$$dQ = 0.239\, I^2 \Delta R \cdot \frac{dr}{v}. \tag{11}$$

Introducing for ΔR (10) and identifying dQ with

$$dQ = c\varrho S_0 \Delta r \cdot d\vartheta \tag{12}$$

we get

$$d\vartheta = \frac{0.239\, I^2 k}{c\varrho S_0^2 v}\left(1+\frac{r^2}{A^2}\right)dr. \tag{13}$$

The total rise of the temperature during the passage of the particle from the origin of the wave out to the distance r thus becomes

$$\vartheta = \frac{0.239\, I^2 k}{c\varrho S_0^2 v}\, r\left(1+\frac{1}{3}\,\frac{r^2}{A^2}\right). \tag{14}$$

Indicating by ϑ_0 the rise of temperature in a length l of the original jet we see from (14) that $\vartheta = \vartheta_0 + \Delta\vartheta$ where

$$\frac{\Delta\vartheta}{\vartheta_0} = \frac{1}{3}\,\frac{r^2}{A^2} = \frac{1}{3}\left(\frac{\omega\cos\omega t_0 \cdot \sin\theta_m}{v\cos\theta}\right)^2 r^2, \tag{15}$$

where it should be noted that θ and t_0 are interconnected through (2). For $t_0 = 0$, $\theta = 0$, we get

$$\frac{\Delta\vartheta}{\vartheta_0} = \frac{1}{3}\,\frac{\pi^2 r^2 \sin^2\theta_m}{\left(\frac{\lambda}{2}\right)^2} = \frac{1}{3}\,\pi^2\alpha'^2\beta^2, \tag{16}$$

which should be compared with (17) in the preceding paragraph. With $t_0 = \frac{T}{4}$ the rise of temperature in the outermost particle of the wave is found. It is seen that $\Delta\vartheta = 0$, that is to say, the said particle is heated as much as a particle of the original jet would be. This result might be anticipated since the outermost particle does not suffer any deformation.

Again the heating of the wave between two concentric electrodes with radii r_2 and r_1 is found as the difference between the values ϑ_2 and ϑ_1 derived from (14) by introducing r_2 and r_1 for r.

APPENDIX

Experimental Test of the Theory of the Jet-Wave.

1. The Wave-Length.

According to the theory set forth above the length of a half-wave should, subject to certain conditions, be determined by

$$\frac{\lambda}{2} = v \cdot \frac{T}{2} = \frac{v}{2p}, \tag{1}$$

where T is the period and p the frequency of the alternating current used in the production of the wave, while v is the velocity of the jet. In order to test (1) a fairly large number of instantaneous pictures of the jet-wave was produced. Fig. 15 in chapt. II originates from this investigation. The wave-picture is seen against a plate of frosted glass on which the axis of the wave and the boundaries of the wave-space corresponding to the angular amplitude $\alpha = tg\,\theta_m = 0.5$ are drawn. The scale on the axis indicates the distance from the centre of the field in cm, thus the distance from the starting-point of the wave.

Table I.

h_0 = Distance from Surface of Mercury in Reservoir to the Jet-Hole.
d_0 = Diameter of Jet-Hole.
x_n = Distance from Jet-Hole to Number n Zero-Point of the Wave-Picture.

$$h = h_0 + \frac{x_{n+1} + x_n}{2}.$$

$$\left(\frac{\lambda}{2}\right)_c = v \cdot \frac{T}{2} + \Delta_p \frac{\lambda}{2} + \Delta_f \frac{\lambda}{2}.$$

$\left(\frac{\lambda}{2}\right)_0$ = Observed Half-Wave.
f_λ = Factor reducing the Scale to the Plane of the Wave.

Table I.

Plate No.	1. h_0 cm.	2. d_0 mm.	3. $\frac{\omega}{2\pi}$ sec.^{-1}	4. f_λ	5. x_n cm.	6. $\frac{x_{n+1}+x_n}{2}$ cm.	7. $x_{n+1}-x_n$ cm.	8. h cm.	9. $\frac{\pi\sqrt{2gh}}{\omega}$ cm.	10. $\Delta_p\frac{\lambda}{2}$ cm.	11. $\Delta_f\frac{\lambda}{2}$ cm.	12. $\left(\frac{\lambda}{2}\right)_c$ cm.	13. $\left(\frac{\lambda}{2}\right)_0$ cm.	14. $\frac{\left(\frac{\lambda}{2}\right)_0}{\left(\frac{\lambda}{2}\right)_c}$
55	228.0	6	50.0	0.991	5.57	9.13	7.11	237.1	6.82	— 0.04	+ 0.10	6.88	7.04	1.022
					12.68	16.15	6.94	244.2	6.93	— 0.04	0	6.89	6.87	0.997
					19.62	23.22	7.20	251.2	7.02	— 0.04	0	6.98	7.13	1.020
					26.82									
										(0.6 per cent.)				1.013
66	228.0	4.4	51.0	0.991	6.16	9.61	6.89	237.6	6.69	— 0.02	+ 0.15	6.82	6.82	1.000
					13.05	16.60	7.09	244.6	6.80	— 0.02	0	6.78	7.02	1.034
					20.14	23.65	7.02	251.7	6.89	— 0.02	0	6.87	6.95	1.011
					27.16									
										(0.3 per cent.)				1.015
69	228.0	5 [1]	51.0	0.991	4.90	8.30	6.79	236.3	6.68	— 0.03	+ 0.14	6.79	6.72	0.990
					11.69	15.12	6.86	243.1	6.78	— 0.03	0	6.75	6.79	1.005
					18.55	22.02	6.93	250.0	6.87	— 0.03	0	6.84	6.86	1.002
					25.48									
										(0.5 per cent.)				0.999
136	145.0	5	50.0	0.962	4.38	7.27	5.77	152.3	5.47	— 0.01	+ 0.07	5.53	5.55	1.002
					10.15	13.10	5.90	158.1	5.58	— 0.01	0	5.57	5.67	1.017
					16.05									
										(0.2 per cent.)				1.009

137	80.5	5	50.1	0.962	3.50	5.73	4.46	86.2	4.10	— 0	+ 0.05	4.15	4.29	1.033
					7.96	10.21	4.50	90.7	4.21	— 0	0	4.21	4.33	1.028
					12.46	14.76	4.59	95.3	4.31	— 0	0	4.31	4.41	1.023
					17.05	19.37	4.65	99.9	4.42	— 0	0	4.42	4.47	1.011
					21.70									
										(< 0.1 per cent.)				1.024
145 a	59.5	5	50.9	0.962	4.59	6.53	3.87	66.0	3.53	— 0	+ 0.04	3.57	3.72	1.042
					8.46	10.42	3.91	69.9	3.64	— 0	0	3.64	3.76	1.032
					12.37	14.42	4.10	73.9	3.74	— 0	0	3.74	3.94	1.053
					16.47									
										(< 0.1 per cent.)				1.042
145 b	59.5	5	50.9	0.962	3.39	5.39	4.00	64.9	3.50	— 0	+ 0.04	3.54	3.84	1.085
					7.39	9.38	3.98	68.9	3.61	— 0	0	3.61	3.82	1.058
					11.37	13.37	3.99	72.9	3.71	— 0	0	3.71	3.83	1.032
					15.36									
										(< 0.1 per cent.)				1.058
144 a	59.5	5	50.9	0.962	5.32	7.25	3.86	66.8	3.55	— 0	+ 0	3.55	3.71	1.045
					9.18	11.11	3.85	70.6	3.66	— 0	0	3.66	3.70	1.011
					13.03	15.07	4.07	74.6	3.76	— 0	0	3.76	3.91	1.039
					17.10	19.18	4.16	78.7	3.86	— 0	0	3.86	4.00	1.036
					21.26									
										(< 0.1 per cent.)				1.033
144 b	59.5	5	50.9	0.962	3.80	5.26	3.92	64.8	3.50	— 0	+ 0	3.50	3.77	1.076
					(6.72)	9.18	3.92	68.7	3.61	— 0	0	3.61	3.77	1.043
					11.64	13.61	3.93	73.1	3.72	— 0	0	3.72	3.78	1.016
					15.57	17.62	4.09	77.1	3.82	— 0	0	3.82	3.93	1.028
					19.66									
										(< 0.1 per cent.)				1.041

[1]) Cylindrical on the outmost 4 mm. of the bore.

In tab. I half-waves found from the photographs are compared with values of $\frac{\lambda}{2}$ derived from (1). The agreement is fairly good. The observed wave-length seems, however, to be slightly in excess of the wave calculated from (1). The fact is explained below by the influence of the surface-tension on the velocity of the wave. In the table certain corrections are indicated in columns 10 and 11. They will be understood from the following discussion of the test.

In the latter the half-wave read on the scale of the photographic plate is of course corrected for the small distance from the wave to the plate. It is the wave corrected in this way which is given in column 13. The velocity of the jet is determined by means of Torricelli's expression

$$v = \sqrt{2gh}. \tag{2}$$

In (2) the influence of the surface-tension on the velocity of the jet proper is neglected, which, however, is justifiable[1]. Neither is the pressure-drop in the jet-pipe taken into account. It may be found by means of the Osborne Reynolds' law of similarity, according to which the pressure-drop $\dot{h}$ per cm of the pipe and measured in cm liquid-column is determined by

$$\dot{h} = \frac{4v^2}{gd} \cdot f\left(\frac{vd}{\nu}\right), \tag{3}$$

where v is the velocity of the flow in the tube in cm/sec, d the diameter of the pipe in cm, ν the dynamic viscosity of the liquid which for mercury is 0.00115 at 20 centigrades, while finally f stands for the universal Osborne Reynolds'[2]

[1] On the Influence of the Surface-Tension on the Efflux of a Liquid in Jet-Form. Phys. Rev. Vol. XX, p. 728. 1922.

[2] Compare: A Comparison between the Flow of Water and Mercury in Pipes etc. Memoires de l'Académie des Sciences et Lettres de Danemark, Copenhague, 8me Série, t. X, Nr. 5, 1926.

function of which a picture is given in fig. 33. By means of the latter figure and (3) the pressure-drop in the jet-pipe is calculated, and so again the percentage correction to be applied to the calculated wave-length. We shall illustrate the determination of the correction by means of Pl. 55. With the latter the velocity of the jet just below the jet-hole was $\sqrt{2 \cdot 981 \cdot 228} = 668$ cm/sec. The diameter of the jet was very nearly 0.5 cm, the coefficient of con-

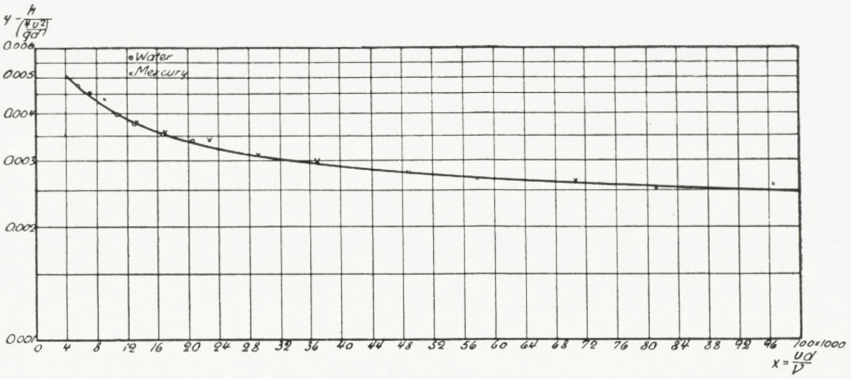


Fig. 33. Osborne Reynolds' Function $f\left(\frac{vd}{\nu}\right)$.

traction being 0.840. The internal diameter of the jet-pipe was 1.9 cm. The velocity v in the pipe is thus $\left(\frac{0.5}{1.9}\right)^2 \cdot 668 = 46$ cm/sec. From this we find $\frac{vd}{\nu} = 76000$, and from the curve referred to above $f\left(\frac{vd}{\nu}\right) = 0.0026$, which again gives the value 0.0117 cm Hg for $\dot{h}$.

The length of the pipe was ab. 226 cm from which the total pressure-drop is found to be 2.65 cm Hg or $\frac{2.65}{226} \cdot 100 = 1.2$ per cent. of the head. It means that the velocity calculated from (2) must be reduced by 0.6 per cent. and the same is true for the wave-length. In tab. I the corrections found in this way are stated in column 10 under the heading $\Delta_p \frac{\lambda}{2}$.

A similar correction due to the pressure-drop in the jet-hole should furthermore be applied to the velocity and the wave-length. The correction is in all probability small, presumably below 1 per cent., judging from a special investigation. In the experiment Pl. 69 the bore was cylindrical of a length of ab. 4 mm. The effect hereof is traced in the small value of $\frac{\left(\frac{\lambda}{2}\right)_0}{\left(\frac{\lambda}{2}\right)_c}$. But in spite of the comparatively long bore the said quantity does not differ from the values corresponding to conical bores (55, 66) at the same head by more than ab. 1.5 per cent.

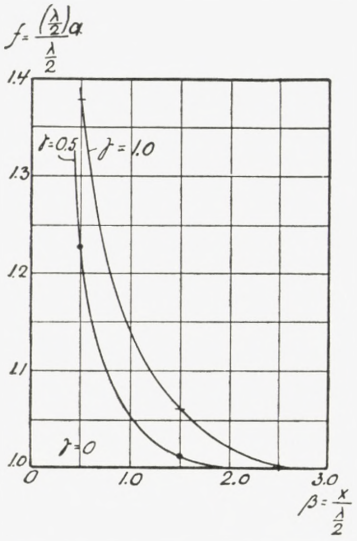


Fig. 34. Correction for the Distance to the Field.

Again it should be noted that the theory of the jet-wave shows that the half-waves close to the magnetic field should be somewhat longer than $v \cdot \frac{T}{2}$ and the longer, the greater the extension of the field in the direction of the jet. The correction to be applied to $v \cdot \frac{T}{2}$ may be taken from fig. 34. The abscissa indicates the distance from the centre of the field to the middle-point of the half-wave in question. The ordinate means the ratio of the half-wave predicted by the theory $\left(\frac{\lambda}{2}\right)a$ and the value $\frac{\lambda}{2}$ found as $v \cdot \frac{T}{2}$. The two curves correspond to two values of the length γ of the field. The length is measured with the half-wave $\frac{\lambda}{2}$ as unit, and strictly the length means the effective field-length which

is a little different from the height of the pole-piece. In tab. I the correction found from fig. 34 is stated under $\Delta_f \frac{\lambda}{2}$ in column 11. The correction has obviously only bearing on the half-wave nearest to the field.

If hereupon the ratio of the observed and the calculated — and corrected — half-waves is formed (column 14), values close to 1 are found especially with higher heads. A systematic deviation, however, makes itself felt, the observed half-wave being, as already stated, greater than that calculated. There is some reason for believing that the discrepancy may be explained by the effect of the surface-tension on the velocity of the wave. It is known that a disturbance will travel along a cord of a mass per cm m and a tension P with a velocity

$$v = \sqrt{\frac{P}{m}}. \tag{4}$$

Now in the case of a cylindrical jet, produced from a liquid with the surface-tension C and the density ϱ, $P = C\pi d$ and $m = \varrho \cdot \frac{\pi}{4} d^2$, d being the diameter of the jet. Accordingly a deformation should run out along a mercury jet with a velocity

$$v_C = \sqrt{\frac{4C}{\varrho d}} = \frac{12.2}{\sqrt{d}}, \tag{5}$$

C being 500 c. g. s. and $\varrho = 13.55$. If now the velocity v_C in the case of the jet-wave is simply added to the velocity v of the jet, a half-wave should be anticipated which would be longer than the theoretical one by $\frac{v_C}{v} \cdot 100$ per cent.

In tab. II the values of $\left(\frac{v_C}{v}\right) \cdot 100$ are stated in column 4. They should be compared with the values in column 5 which show how great is the percentage excess of $\left(\frac{\lambda}{2}\right)_0$ over $\left(\frac{\lambda}{2}\right)_c$.

The two series of figures run parallelly, from which the conclusion may presumably be drawn that most of the discrepancy considered is actually due to the surface-tension. Obviously the correction for the latter would make the calculated half-wave about 1 per cent. greater than the observed. This remaining divergence may properly be explained by the pressure-drop in the jet-hole referred to above. So there is some reason for believing that a more exact test would prove the theory to hold good with a very high degree of accuracy with respect to its predictions as to the wave-length.

Table II.

Plate	1. d	2. v_C	3. v	4. $\left(\frac{v_C}{v}\right)\cdot 100$	5. $\left(\frac{\left(\frac{\lambda}{2}\right)_0}{\left(\frac{\lambda}{2}\right)_c} - 1\right)\cdot 100$
	cm.	cm./sec.	cm./sec.	p. c.	p. c.
55	0.504	17	690	2.5	1.3
66	0.370	20	680	2.9	1.5
69	0.420	19	680	2.8	— 0.1
136	—	—	550	3.5	0.9
137	—	—	420	4.5	2.4
145 a	—	—	390	4.9	4.2
145 b	—	—	360	5.3	5.8
144 a	—	—	370	5.1	3.3
144 b	—	—	370	5.1	4.1

2. The Amplitude of the Wave.

The approximate theory in Chapter II predicts for the amplitude of the jet-wave a value given by

$$(1) \qquad \sin\theta_m = \frac{1}{10}\cdot\frac{IH}{m\,v^2}L_e\cdot\frac{\sin\gamma_e\frac{\pi}{2}}{\gamma_e\frac{\pi}{2}}.$$

It was shown that the said theory was in good agreement with the more exact theory for field-lengths up to $\frac{\lambda}{4}$ and for amplitudes up to $tg\,\theta_m = 0.5$. An experimental test on the validity of (1) is now recorded.

The test was made with 6 commutators in a three-phase series rectifier. The field-curves were known for the magnets so that the effective field-lengths could be calculated. They were in all cases 2.79 cm, while the height of the pole-pieces was 2.30 cm. The half-wave-length was 5.90 cm derived from the head $h = 177$ cm by means of the formula $v = \sqrt{2gh}$ and the frequency of the alternating current which was 50.0. The mass m per cm of the jets was calculated from the diameters d of the jets and from the density of mercury which was assumed to be 13.40, corresponding to a stationary temperature of 80 centigrades of the mercury under normal operation of the rectifier. The diameters d were again found from the diameters d_0 of the bores, the coefficients of contraction being determined for each of the bores by means of an experiment of efflux. The velocity of the jets was, as indicated, assumed to be that found from Torricelli's law. Obviously if the actual velocity is smaller than the velocity by one per cent., the experiment of efflux will give a value for the mass m per cm which is too small by one per cent., and the value for $m\,v^2$ used in the test will be too high by one per cent.

The result of the test is given in table III.

It is seen from the table that the observed values for θ_m are found to be on an average 2 per cent. greater than the values calculated from (1). The discrepancy could be explained by an error of 2 per cent. in the assumed value for v, due to friction in the jet-pipe and the nozzle. In all

Table III.

Commut. No.	1. I_A Amp.	2. H Gauss	3. d_0 cm.	4. $\varkappa_c$	5. $\sin\theta_m$ cal.	6. $\sin\theta_m$ cor.	7. $tg\,\theta_m$ obs.	8. θ_m obs.	9. $\sin\theta_m$ obs.	10. $f = \frac{9.}{6.}$
1	103	4880	0.445	0.844	0.349	0.358	0.399	21°43′	0.371	1.035
2	118	4450	0.446	0.840	0.367	0.376	0.418	22°42′	0.386	1.030
3	114	4650	0.444	0 855	0.360	0.370	0.395	21°33′	0.367	0.990
4	101	4995	0.450	0.826	0.357	0.366	0.396	21°36′	0.368	1.005
5	114.5	4810	0.451	0.836	0.380	0.389	0.443	23°54′	0.405	1.040
6	108	4790	0.450	0.842	0.352	0.361	0.390	21°21′	0.364	1.010
										1.018

probability there is an error which is substantially of this size. On the whole the expression (1) is seen to yield an excellent means for the calculation of the amplitude or of the current necessary for the production of a wave of given amplitude.

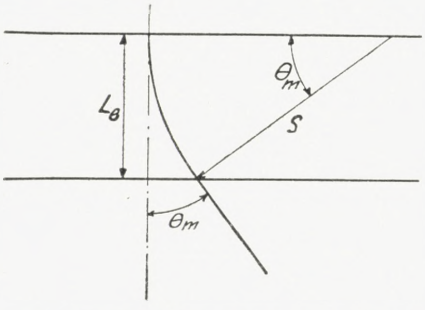


Fig. 35. Correction to Approximate Theory.

A small correction is indicated in column (6). The expression (1) is based on the assumption that it takes the time $\frac{L_e}{v}$ for any of the particles of the wave to pass the field. This, however, is not quite true. The outermost particle of the wave will, inside the field, follow a path which may approximately be considered a part of a circle as indicated in fig. 35. It will travel in this path with the velocity of the jet. Owing to this fact the value of L_e in (1) should be increased by $\frac{\theta_m^2}{6} \cdot 100$ per cent. or in the cases considered $\sin\theta_m$ cal. should be increased by the said percentage amount.

The correction may be derived as follows. From fig. 35 it appears that

$$\varrho = \frac{L_e}{\sin \theta_m} \tag{2}$$

so that

$$\varrho\theta_m = L_e \cdot \frac{\theta_m}{\sin \theta_m} \tag{3}$$

and

$$\frac{\varrho\theta_m - L_e}{L_e} = \frac{\Delta L_e}{L_e} = \frac{\theta_m - \sin \theta_m}{\sin \theta_m}. \tag{4}$$

Or with sufficient exactness from the series-development of $\sin \theta_m$

$$\frac{\Delta L_e}{L_e} = \frac{\theta_m^2}{6}. \tag{5}$$

CONTENTS

Page

Preface ... 3

CHAPTER I
The Jet-Wave of small Amplitude.

1. The Jet-Wave ... 5
2. The Jet-Wave with small Amplitude and a laminar Field ... 7
3. The Wave produced by a simple alternating Current ... 10
4. Geometrical Construction of the Jet-Wave ... 13
5. The Jet-Wave in the Case of alternating Current and alternating Field ... 15
6. Jet-Wave produced by a direct Current and a rotating Field ... 16
7. Jet-Wave of small Amplitude with non-laminar Field ... 17
8. The Jet-Wave inside the Field ... 18
9. The Jet-Wave outside the Field ... 20
10. Amplitude of Wave outside the Field ... 21
11. The Variation of the Amplitude with the Extension of the Field at a given Distance from the Centre of the Field ... 23
12. Position of the Nodes with Fields of various Extensions ... 26
13. The Jet-Wave produced by an oscillating Nozzle ... 29

CHAPTER II
The Jet-Wave of large Amplitude.

1. The Jet-Wave in the Case of a laminar Field ... 33
2. Construction of the Jet-Wave ... 35
3. The Jet-Wave in the Case of a non-laminar Field. General Theory 38
4. Production of Wave-Pictures on the Basis of the complete Theory 42
5. Geometric Construction of the Jet-Wave in the Case of a non-laminar Field ... 48
6. Approximate Theory of the Jet-Wave with a non-laminar Field 51
7. Comparison between the general and the approximate Theory 54
8. The Jet-Wave with an inhomogeneous Field. The effective Length of the Field ... 56
9. The effective Field-Length with stationary Deflection of the Jet 60
10. Damping of the Wave ... 61

CHAPTER III

Particular Properties of the Jet-Wave.

Page

1. Slope and Cross-Section. Rectangular Jet-Wave Type 67
2. Slope and Cross-Section. Circular Wave-Type 68
3. Electrical Resistance of the Wave. Rectangular Type 70
4. Resistance of Wave with constant Amplitude 73
5. Resistance of a Jet-Wave of circular Type 75
6. Resistance between an Electrode in the Axis of the Wave and an Electrode perpendicular to the said Axis 79
7. Temperature-Gradient in a Jet carrying an electric Current ... 81
8. Heating of a Jet-Wave of rectangular Type 83
9. Heating of a Wave of circular Type 86

APPENDIX

Experimental Test of the Theory of the Jet-Wave.

1. The Wave-Length 89
2. The Amplitude of the Wave 96

Færdig fra Trykkeriet den 31. Maj 1929.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **IX**, 3.

ASYMPTOTISCHE LÖSUNGEN IM RESTRINGIERTEN DREIKÖRPER-PROBLEM (PROBLÈME RESTREINT)

VON

ELIS STRÖMGREN

MIT 1 TAFEL

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1929

In der Publikation 47 der Kopenhagener Sternwarte (Auszug aus der Seeliger-Festschrift; Springer, Berlin 1924) habe ich eine Untersuchung über einfach-periodische asymptotische Lösungen im problème restreint veröffentlicht. Die damals gegebenen Resultate machen einen Teil einer umfassenden Rechenarbeit über das System von unendlich vielen Bahnen aus, die zu den Librationspunkten L_4 und L_5 asymptotisch verlaufen.

Die in der erwähnten Publ. No. 47 veröffentlichten Resultate haben nachher zu einer Untersuchung über Klassen periodischer Bahnen Anlass gegeben, welche die dort mitgeteilten periodisch-asymptotischen Bahnen zu Grenzbahnen haben. Aus diesen Untersuchungen, die teilweise (Vier Bahnklassen im problème restreint, von JENS P. MÖLLER, A. N. 5574 und Publ. der Kop. Sternwarte No. 60) schon veröffentlicht, teilweise noch unpubliziert sind, geht hervor, dass eine ganze Reihe Klassen periodischer Bahnen existieren, die von den in der Publ. 47 mitgeteilten fünf periodisch-asymptotischen Bahnen I, II, III, IV und V[1] je zwei in allen möglichen Kombinationen zusammen genommen, begrenzt sind — ausser den in der Publ. 47 schon erwähnten Klassen, die je eine der existierenden einfach-periodischen

[1] Die Vermutung (Publ. 47, p. 12 und »Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften« Bd. IV. p. 239), dass zwischen den periodischen Bahnen IV und V noch eine 6:ste einfach-periodische asymptotische Bahn existieren sollte, hat sich nicht bestätigt.

asymptotischen Bahnen zur Grenzbahn haben (I = Klasse k_1, II = Klasse k_2, III und IV = »Pseudolibrationen« und V = Klasse l). Nachdem diese Resultate erhalten sind, stehen die fünf einfach-periodischen asymptotischen Bahnen als das Gerüst zu dem weitaus grössten Teil der Klassen einfach-periodischer Bahnen im problème restreint dar.

Der Zweck der jetzt vorliegenden Arbeit ist, die — bisher unpublizierten — Gesamtresultate der numerischen Rechnungen über Bahnen, die zu den Librationspunkten L_4 und L_5 asymptotisch verlaufen, mitzuteilen.

Die Hauptpunkte der Theorie und der bei der numerischen Rechnung angewandten Methode sind in der Publ. 47, p. 7—9 gegeben (s. auch A. N. 4015). Die Berechnungsmethode ist eine gemischte: sie fängt mit der Anwendung der Gesetze der infinitesimalen Bewegung in der Nähe des Librationpunktes L_4 an und setzt bei einem passend gewählten Zeitpunkt mit numerischer Integration fort.

Wir stellen uns zunächst ein bewegliches Koordinatensystem (ξ, η) vor, wo der Anfangspunkt mit dem gemeinsamen Schwerpunkt der zwei gleich grossen endlichen Massen zusammenfällt. Die numerische Integration fängt immer in einem Punkte auf der η-Achse an (ξ also = 0); dieser Punkt ist durch den Anfangswert von η (η_0) eindeutig bestimmt. Es sind 25 Bahnen gerechnet worden, von denen 21 in der beigefügten Tafel eingezeichnet sind; vier Bahnen (No. 6, 10, 21 und 23) sind auf dieser Tafel weggelassen worden, weil sie bei dem angewandten Maassstabe mit vier der gezeichneten Bahnen zusammenfallen würden oder wenigstens schwer von ihnen getrennt werden könnten. Auf der Tafel sind die fünf periodischen Bahnen durch Pfeile besonders hervorgehoben, und auch dadurch,

dass die zugehörigen η_0-Werte bei diesen Pfeilen wiederholt sind.

Wir bezeichnen mit x, y die Koordinaten in dem beweglichen Koordinatensystem mit Anfangspunkt in L_4 (also: $x = \xi$, $y = \eta - \sqrt{3}$).

Für einen gegebenen Anfangswert η_0 erhält man für die Ingangsetzung der numerischen Integration die Anfangswerte der Geschwindigkeitskomponenten $\left(\frac{dx}{dt}\right)_0$ und $\left(\frac{dy}{dt}\right)_0$ mit Hilfe der Anfangsgeschwindigkeit V_0 und des — für jede Bewegung, die auf der y-Achse (η-Achse) anfängt, gleichen — Winkels θ ($= 57°42'.25$), den die Anfangsbewegung mit der x-Achse macht:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dx}{dt}\right)_0 &= V_0 \cos \theta \\ \left(\frac{dy}{dt}\right)_0 &= V_0 \sin \theta . \end{aligned} \tag{1}$$

Einen Ausdruck für V_0 erhalten wir mit Hilfe des Jacobischen Integrals der Bewegungsgleichungen.

In dem beweglichen Koordinatensystem mit Anfangspunkt im Schwerpunkt des Systems lauten die Bewegungsgleichungen in dem Kopenhagener Problem ($m_1 = m_2$) und in den bei unseren Arbeiten gewählten Einheiten:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\xi}{dt^2} - 2\frac{d\eta}{dt} &= \xi - 4\left(\frac{\xi - 1}{r_1^3} + \frac{\xi + 1}{r_2^3}\right) \\ \frac{d^2\eta}{dt^2} + 2\frac{d\xi}{dt} &= \eta - 4\left(\frac{\eta}{r_1^3} + \frac{\eta}{r_2^3}\right), \end{aligned} \tag{2}$$

$$\text{wo} \quad r_1^2 = (\xi - 1)^2 + \eta^2$$
$$r_2^2 = (\xi + 1)^2 + \eta^2.$$

Das Jacobische Integral lautet:

$$V^2 = \left(\frac{d\xi}{dt}\right)^2 + \left(\frac{d\eta}{dt}\right)^2 = \xi^2 + \eta^2 + 8\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) - K, \tag{3}$$

wo K die Integrationskonstante bedeutet.

Den Wert von K im vorliegenden Problem finden wir, wenn wir $\xi = 0$, $\eta = \sqrt{3}$, $r_1 = r_2 = 2$ und $V = 0$ setzen, was dem Anfangszustand der asymptotischen Bewegung ($t = -\infty$) entspricht.

Wir erhalten:

$$K = 11.$$

Für die Geschwindigkeit V_0 in einem Punkte $\xi = 0$, $\eta = \eta_0$ auf der η-Achse ergibt sich dann:

$$V_0^2 = \eta_0^2 + \frac{16}{\sqrt{1+\eta_0^2}} - 11, \tag{4}$$

woraus wir für jeden beliebigen Wert von η_0 den zugehörigen Wert von V_0 berechnen können.

Für eine Anzahl Werte von η_0 in der Nähe von $\sqrt{3}$ (= 1.732 0508 . . .) haben wir die folgende kleine Tafel berechnet, die das ganze zur Anwendung kommende Gebiet ausfüllt:

η_0	V_0	f'	f''
+ 1.700	— 0.048 1874.0		
1.705	0.040 6554.2	+ 7 5319.8	— 54.1
1.710	0.033 1288.5	7 5265.7	54.0
1.715	0.025 6076.8	7 5211.7	54.2
1.720	0.018 0919.3	7 5157.5	54.1
1.725	0.010 5815.9	7 5103.4	54.2
1.730	— 0.003 0766.7	7 5049.2	54.1
1.735	+ 0.004 4228.4	7 4995.1	54.1
1.740	0.011 9169.4	7 4941.0	54.1
1.745	0.019 4056.3	7 4886.9	54.1
1.750	0.026 8889.1	7 4832.8	54.1
1.755	0.034 3667.8	7 4778.7	— 54.2
+ 1.760	+ 0.041 8392.3	+ 7 4724.5	

Die Theorie des vorliegenden Problemes soll an anderer Stelle ausführlich auseinandergesetzt werden. Hier kommt es ausschliesslich auf die numerischen Resultate an.

Die Rechnung fing naturgemäss immer in ξ, η an. In allen Fällen, wo die dritte, unendlich kleine, Masse in die Nähe einer der endlichen Massen kommt, wurde die Rechnung in den Thieleschen Koordinaten E, F fortgesetzt. Die zugehörigen ξ, η-Werte wurden nachträglich aus diesen E, F-Werten berechnet (bei dieser Umrechnung tritt in den ξ, η in einigen Fällen eine — unvermeidliche — Unsicherheit in der letzten Stelle auf).

In bezug auf die Genauigkeit der erlangten numerischen Resultate ist folgendes zu bemerken. Der Umstand, dass die Bahnrechnung in dem vorliegenden Problem für eine bedeutend grössere Anzahl Intervalle ausgeführt werden musste, als sonst im allgemeinen in unseren Arbeiten nötig ist, hat selbstverständlich auf die Genauigkeit am Schluss der Rechnung einen gewissen — übrigens wohl ziemlich unbedeutenden — Einfluss. Etwas mehr besagt es wohl, dass das erste Stück der Bahnen nach der infinitesimalen — also nicht ganz exakten — Formeln berechnet ist (über die zur Verfügung stehenden Mittel, sich gegen merkbare Fehler zu schützen, s. Publ. 47, p. 9 die Bemerkung über die Sätze 4, 5 und 6). Ich habe mich doch immer bemüht, durch Streichung der letzten Stelle die Unsicherheit der gegebenen Resultate zu beheben. Für das wesentliche der vorliegenden Untersuchung — den Nachweis der verschiedenen Klassen und Typen von Bahnen — spielt eine eventuell noch übrigbleibende kleine Unsicherheit in den Einzelresultaten gar keine Rolle.

Es ist zu bemerken, dass die Werte von η_0 bei den vier ersten als periodisch angegebenen Bahnen der exakten

Periodizität nicht ganz entsprechen, weil wir aus Rücksicht auf die in diesem Problem so wie so ausserordentlich umfassende Rechenarbeit darauf verzichten mussten, die Rechnungsgenauigkeit durch wiederholte Interpolation und wiederholte neue Bahnrechnung noch weiter zu treiben. In keinem Falle wird wohl die Unsicherheit in η_0 $1^1/_2$ Einheiten der vierten Dezimalstelle übersteigen.

An der Organisation der Rechenarbeit hat Herr Assistent Jens P. Møller teilgenommen. Für Ausführung der Rechenarbeit und sonstige Hilfe habe ich den Herren: Oberlehrer Bennedsen (Helsingør), Dr. Burmeister (München), Assistent Johannsen (Kopenhagen), Admiral Korsakoff (Kopenhagen), Aktuar Løkkegaard (Kopenhagen), Dr. Noteboom (Rathenow), Dr. Schütte (Frankfurt a/M), Dr. Stammhammer (München), Dr. Stobbe (Neubabelsberg), Magister B. Strömgren, ferner Frl. Dr. Güssow (Neubabelsberg) und Frl. Mackeprang (Kopenhagen) herzlichst zu danken. Dem Carlsbergfond bin ich für wirksame pekuniäre Unterstützung zur Ausführung der numerischen Rechenarbeit zu grossem Dank verpflichtet.

Observatorium, Kopenhagen, Febr. 1929.

Elis Strömgren.

Bahn 1.

$\eta_0 = +1.720$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.0	0.00000	+ 1.72000	5.2	+ 0.39695	+ 1.71782
0.2	— 0.00345	1.71816	5.4	0.41986	1.64962
0.4	0.00768	1.71661	5.6	0.42465	1.56657
0.6	0.01268	1.71551			
0.8	0.01838	1.71507	5.7	0.41858	1.51935
1.0	0.02465	1.71550	5.8	0.40595	1.46829
1.2	0.03129	1.71704	5.9	0.38608	1.41337
1.4	0.03799	1.71989	6.0	0.35826	1.35459
1.6	0.04441	1.72429	6.1	0.32181	1.29200
1.8	0.05005	1.73042	6.2	0.27604	1.22572
2.0	0.05437	1.73841	6.3	0.22023	1.15600
2.2	0.05672	1.74833	6.4	0.15357	1.08328
2.4	0.05640	1.76012	6.5	+ 0.07498	1.00828
2.6	0.05268	1.77364	6.6	— 0.01707	0.93206
2.8	0.04480	1.78856	6.7	0.12502	0.85585
3.0	0.03205	1.80440	6.8	0.25271	0.78073
3.2	— 0.01381	1.82048			
3.4	+ 0.01036	1.83588	6.70	0.12502	0.85585
3.6	0.04071	1.84950	6.75	0.18616	0.81811
3.8	0.07712	1.86004	6.80	0.25271	0.78073
4.0	0.11912	1.86603	6.85	0.32574	0.74363
4.2	0.16578	1.86587	6.90	0.40619	0.70655
4.4	0.21563	1.85794	6.95	0.49535	0.66884
4.6	0.26664	1.84060	7.00	0.59480	0.62922
4.8	0.31616	1.81232	7.05	— 0.70634	+ 0.58526
5.0	+ 0.36089	+ 1.77177			

t	ξ	η	t	ξ	η
7.00	— 0.59480	+ 0.62922	7.18	— 1.06187	+ 0.40626
7.02	0.63786	0.61234	7.20	1.12225	0.36056
7.04	0.68299	0.59457	7.22	1.18112	0.30695
7.06	0.73031	0.57560	7.24	1.23603	0.24499
7.08	0.77993	0.55505	7.26	1.28420	0.17533
7.10	0.83193	0.53243	7.28	1.32340	0.10002
7.12	0.88633	0.50712	7.30	1.35272	+ 0.02198
7.14	0.94304	0.47834	7.32	— 1.37271	— 0.05595
7.16	— 1.00176	+ 0.44510			

Bahn 2.

$\eta_0 = +1.719$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.0	0.00000	+ 1.71900	1.8	— 0.05428	+ 1.73028
0.1	— 0.00176	1.71798	1.9	0.05684	1.73435
0.2	0.00374	1.71700	2.0	0.05897	1.73894
0.3	0.00592	1.71611	2.1	0.06056	1.74405
0.4	0.00833	1.71532	2.2	0.06153	1.74969
0.5	0.01094	1.71465	2.3	0.06178	1.75584
0.6	0.01376	1.71413	2.4	0.06120	1.76249
0.7	0.01676	1.71378	2.5	0.05970	1.76961
0.8	0.01994	1.71365	2.6	0.05718	1.77716
0.9	0.02328	1.71375	2.7	0.05352	1.78509
1.0	0.02674	1.71412	2.8	0.04864	1.79335
1.1	0.03030	1.71478	2.9	0.04243	1.80186
1.2	0.03393	1.71578	3.0	0.03481	1.81054
1.3	0.03758	1.71713	3.1	0.02570	1.81928
1.4	0.04121	1.71887	3.2	0.01504	1.82797
1.5	0.04475	1.72103	3.3	— 0.00276	1.83648
1.6	0.04816	1.72364	3.4	+ 0.01118	1.84466
1.7	— 0.05136	+ 1.72671	3.5	+ 0.02678	+ 1.85236

t	ξ	η	t	ξ	η
3.6	+ 0.04406	+ 1.85941	5.1	+ 0.41112	+ 1.74781
3.7	0.06299	1.86562	5.2	0.42904	1.71682
3.8	0.08351	1.87080	5.3	0.44340	1.68198
3.9	0.10556	1.87475	5.4	0.45353	1.64322
4.0	0.12900	1.87725	5.5	0.45875	1.60045
4.1	0.15372	1.87808	5.6	0.45834	1.55360
4.2	0.17951	1.87702	5.7	0.45156	1.50260
4.3	0.20617	1.87386	5.8	0.43767	1.44740
4.4	0.23344	1.86837	5.9	0.41593	1.38793
4.5	0.26102	1.86034	6.0	0.38560	1.32414
4.6	0.28857	1.84955	6.1	0.34597	1.25601
4.7	0.31571	1.83581	6.2	0.29632	1.18362
4.8	0.34202	1.81893	6.3	0.23593	1.10718
4.9	0.36704	1.79874	6.4	0.16394	1.02717
5.0	+ 0.39026	+ 1.77508	6.5	+ 0.07917	+ 0.94442

ψ	ξ	η	E	F
0.00	+ 0.29633	+ 1.18362	+ 1.38045	— 1.01941
0.04	0.24040	1.11250	1.41055	0.96834
0.08	0.17944	1.04350	1.44683	0.91739
0.12	0.11410	0.97720	1.48923	0.86747
0.16	+ 0.04480	0.91376	1.53773	0.81944
0.20	— 0.02849	0.85368	1.59247	0.77419
0.24	0.10601	0.79708	1.65367	0.73252
0.28	0.18806	0.74408	1.72163	0.69523
0.32	0.27508	0.69458	1.79673	0.66303
0.36	0.36741	0.64827	1.87944	0.63656
0.40	0.46508	0.60445	1.97019	0.61632
0.44	0.56768	0.56200	2.06935	0.60273
0.48	0.67419	0.51920	2.17723	0.59595
0.52	0.78268	0.47370	2.29388	0.59588
0.56	— 0.89030	+ 0.42271	+ 2.41907	— 0.60216

ψ	ξ	η	E	F
0.60	— 0.99308	+ 0.36328	+ 2.55223	— 0.61423
0.64	1.08627	0.29275	2.69234	0.63129
0.68	1.16469	0.20928	2.83791	0.65253
0.72	1.22351	0.11242	2.98703	0.67726
0.76	1.25909	+ 0.00324	3.13740	0.70514
0.80	1.27011	— 0.11614	3.28644	0.73628
0.84	1.25768	0.24293	3.43144	0.77123
0.88	1.22571	0.37472	3.56959	0.81095
0.92	1.18000	0.50981	3.69814	0.85648
0.96	1.12790	0.64754	3.81438	0.90876
1.00	1.07735	0.78777	3.91566	0.96833
1.04	1.03707	0.93025	3.99924	1.03505
1.08	1.01640	1.07390	4.06230	1.10799
1.12	1.02537	1.21503	4.10187	1.18522
1.16	1.07480	1.34594	4.11492	1.26372
1 20	1.17408	1.45297	4.09884	1.33926
1.24	1.32664	1.51545	4.05228	1.40658
1.28	1.52311	1.50841	3.97609	1.45949
1.32	1.73536	1.41319	3.87500	1.49224
1.36	— 1.9204	— 1.2297	+ 3.7573	— 1.5000

Bahn 3.

$\eta_0 = + 1.716$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.0	0.00000	+ 1.71600	1.4	— 0.05103	+ 1.71565
0.2	— 0.00460	1.71353	1.6	0.05986	1.72152
0.4	0.01025	1.71143	1.8	0.06735	1.72973
0.6	0.01695	1.70993	2.0	0.07325	1.74045
0.8	0.02460	1.70931	2.2	0.07651	1.75377
1.0	0.03303	1.70985	2.4	0.07620	1.76963
1.2	— 0.04197	+ 1.71186	2.6	— 0.07128	+ 1.78784

t	ξ	η
2.8	— 0.06078	+ 1.80795
3.0	0.04372	1.82930
3.2	— 0.01929	1.85092
3.4	+ 0.01310	1.87161
3.6	0.05373	1.88987
3.8	+ 0.10246	+ 1.90382

t	ξ	η
4.0	+ 0.15859	+ 1.91181
4.2	0.22083	1.91146
4.4	0.28720	1.90066
4.6	0.35491	1.87740
4.8	+ 0.42042	+ 1.83964

ψ	ξ	η	E	F
0.00	+ 0.3548	+ 1.8774	+ 1.4050	— 1.3996
0.05	0.4286	1.8332	1.3674	1.3848
0.10	0.4911	1.7713	1.3324	1.3615
0.15	0.5360	1.6931	1.3024	1.3289
0.20	0.5590	1.6020	1.2798	1.2867
0.25	0.5589	1.5020	1.2664	1.2353
0.30	0.5368	1.3970	1.2635	1.1756
0.35	0.4958	1.2904	1.2713	1.1089
0.40	0.4401	1.1845	1.2899	1.0368
0.45	0.3739	1.0808	1.3186	0.9611
0.50	0.3005	0.9804	1.3570	0.8837
0.55	0.2223	0.8842	1.4045	0.8063
0.60	0.1405	0.7928	1.4608	0.7308
0.65	+ 0.0551	0.7069	1.5258	0.6589
0.70	— 0.0344	0.6270	1.6000	0.5920
0.75	0.1292	0.5535	1.6839	0.5316
0.80	0.2304	0.4868	1.7786	0.4790
0.85	0.3389	0.4272	1.8851	0.4353
0.90	0.4546	0.3738	2.0046	0.4011
0.95	0.5760	0.3254	2.1381	0.3768
1.00	0.6994	0.2795	2.2862	0.3623
1.05	0.8188	0.2326	2.4486	0 3565
1.10	0.9254	0.1807	2.6244	0.3577
1.15	— 1.0091	+ 0.1206	+ 2.8112	— 0.3636

ψ	ξ	η	E	F
1.20	— 1.0601	+ 0.0516	+ 3.0055	— 0.3720
1.25	— 1.0716	— 0.0240	+ 3.2030	— 0.3815

Bahn 4.

Periodische Bahn I.

$\eta_0 = +1.715$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.0	0.00000	+ 1.71500	3.4	+ 0.01442	+ 1.87898
0.2	— 0.00488	1.71238	3.6	0.05726	1.89805
0.4	0.01089	1.71017	3.8	0.10854	1.91267
0.6	0.01799	1.70862	4.0	0.16754	1.92076
0.8	0.02609	1.70799	4.2	0.23291	1.92014
1.0	0.03498	1.70861	4.4	0.30250	1.90855
1.2	0.04439	1.71079	4.6	0.37341	1.88384
1.4	0.05391	1.71484	4.8	0.44188	1.84404
1.6	0.06300	1.72108	5.0	0.50327	1.78746
1.8	0.07102	1.72977	5.2	0.55210	1.71271
2.0	0.07716	1.74110	5.4	0.58209	1.61870
2.2	0.08053	1.75515	5.6	0.58620	1.50433
2.4	0.08011	1.77188	5.8	0.55692	1.36818
2.6	0.07485	1.79106	6.0	0.48680	1.20789
2.8	0.06368	1.81221	6.2	0.3696	1.0203
3.0	0.04561	1.83462	6.4	+ 0.2009	0.8042
3.2	— 0.01978	+ 1.85732	6.6	— 0.0267	+ 0.5707

ψ	ξ	η	E	F
0.00	+ 0.48683	+ 1.20786	+ 1.26440	— 1.05810
0.05	0.42333	1.10009	1.28865	0.98053
0.10	+ 0.35201	+ 0.99549	+ 1.32270	— 0.90028

ψ	ξ	η	E	F
0.15	+ 0.27574	+ 0.89489	+ 1.36583	— 0.81925
0.20	0.19627	0.79895	1.41756	0.73923
0.25	0.11411	0.70822	1.47767	0.66189
0.30	+ 0.02884	0.62321	1.54632	0.58878
0.35	— 0.06061	0.54449	1.62404	0.52133
0.40	0.15561	0.47261	1.71169	0.46085
0.45	0.25733	0.40797	1.81034	0.40851
0.50	0.36644	0.35074	1.92121	0.36527
0.55	0.48244	0.30053	2.04547	0.33177
0.60	0.60305	0.25599	2.18404	0.30813
0.65	0.72381	0.21472	2.33733	0.29384
0.70	0.83756	0.17333	2.50493	0.28757
0.75	0.93503	0.12832	2.68534	0.28728
0.80	1.00591	0.07737	2.87588	0.29056
0.85	1.04145	+ 0.02062	3.07271	0.29532
0.90	1.03669	— 0.03940	3.27119	0.30038
0.95	0.99240	0.09919	3.46643	0.30599
1.00	0.91435	0.15659	3.65490	0.31372
1.05	— 0.81366	— 0.21069	+ 3.82995	— 0.32586

Bahn 5.

Periodische Bahn II.

$\eta_0 = + 1.711$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.0	0.00000	+ 1.71100	1.4	— 0.06668	+ 1.71072
0.2	— 0.00603	1.70778	1.6	0.07797	1.71842
0.4	0.01344	1.70505	1.8	0.08794	1.72914
0.6	0.02221	1.70312	2.0	0.09560	1.74314
0.8	0.03221	1.70234	2.2	0.09982	1.76052
1.0	0.04322	1.70308	2.4	0.09935	1.78121
1.2	— 0.05487	+ 1.70573	2.6	— 0.09290	+ 1.80491

t	ξ	η
2.8	— 0.07914	+ 1.83106
3.0	0.05686	1.85873
3.2	— 0.02502	1.88670
3.4	+ 0.01711	1.91335
3.6	0.06982	1.93668
3.8	0.13284	1.95442
4.0	0.20525	1.96403
4.2	0.28523	1.96287
4.3	0.32730	1.95741
4.4	0.37020	1.94826
4.5	0.41347	1.93512
4.6	0.45654	1.91769
4.7	+ 0.49881	+ 1.89570
4.8	+ 0.53961	+ 1.86891
4.9	0.57819	1.83710
5.0	0.61375	1.80008
5.1	0.64540	1.75767
5.2	0.67222	1.70973
5.3	0.69320	1.65611
5.4	0.70728	1.59665
5.5	0.71333	1.53117
5.6	0.71018	1.45942
5.7	0.69664	1.38101
5.8	0.67149	1.29541
5.9	0.63362	1.20181
6.0	+ 0.58209	+ 1.09912

ψ	ξ	η	E	F
0.00	+ 0.58209	+ 1.09912	+ 1.18612	— 1.00684
0.05	0.51214	0.97912	1.20921	0.91411
0.10	0.43812	0.86350	1.24124	0.81821
0.15	0.36328	0.75240	1.28102	0.72103
0.20	0.28923	0.64607	1.32764	0.62431
0.25	0.21612	0.54467	1.38065	0.52957
0.30	0.14311	0.44847	1.44003	0.43818
0.35	+ 0.06861	0.35789	1.50617	0.35136
0.40	— 0.00941	0.27359	1.57988	0.27029
0.45	0.09307	0.19649	1.66223	0.19606
0.50	0.18430	0.12792	1.75459	0.12975
0.55	0.28440	0.06948	1.85840	0.07240
0.60	0.39350	+ 0.02281	1.97510	— 0.02481
0.65	0.51000	— 0.01067	2.10593	+ 0.01248
0.70	0.62996	0.03070	2.25167	0.03955
0.75	— 0.74691	— 0.03814	+ 2.41237	+ 0.05722

ψ	ξ	η	E	F
0.80	— 0.85208	— 0.03538	+ 2.58708	+ 0.06715
0.85	0.93547	0.02577	2.77370	0.07164
0.90	0.98775	— 0.01258	2.96887	0.07314
0.95	1.00235	+ 0.00196	3.16827	0.07347
1.00	0.97730	0.01636	3.36700	0.07319
1.05	— 0.91592	+ 0.02902	+ 3.56029	+ 0.07132

Bahn 6.

$\eta_0 = + 1.710$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.0	0.00000	+ 1.71000	3.4	+ 0.01749	+ 1.92183
0.2	— 0.00631	1.70662	3.5	0.04367	1.93462
0.4	0.01408	1.70377	3.6	0.07262	1.94625
0.6	0.02326	1.70174	3.7	0.10426	1.95642
0.8	0.03374	1.70092	3.8	0.13852	1.96480
1.0	0.04527	1.70168	3.9	0.17523	1.97106
1.2	0.05749	1.70446	4.0	0.21419	1.97485
1.4	0.06987	1.70967	4.1	0.25515	1.97581
1.6	0.08172	1.71771	4.2	0.29780	1.97360
1.8	0.09218	1.72894	4.3	0.34176	1.96788
2.0	0.10023	1.74359	4.4	0.38658	1.95831
2.2	0.10468	1.76178	4.5	0.43177	1.94457
2.4	0.10423	1.78346	4.6	0.47675	1.92636
2.6	0.09751	1.80828	4.7	0.52089	1.90341
2.8	0.08315	1.83566	4.8	0.56347	1.87547
			4.9	0.60373	1.84231
2.9	0.07269	1.85003	5.0	0.64082	1.80374
3.0	0.05985	1.86465	5.1	0.67384	1.75958
3.1	0.04451	1.87936	5.2	0.70179	1.70973
3.2	0.02656	1.89394	5.3	0.72362	1.65398
3.3	— 0.00591	+ 1.90818	5.4	+ 0.73823	+ 1.59221

t	ξ	η	t	ξ	η
5.5	+ 0.74443	+ 1.52421	5.8	+ 0.70010	+ 1.27926
5.6	0.74099	1.44970	5.9	0.66020	1.18176
5.7	+ 0.72664	+ 1.36826	6.0	+ 0.60597	+ 1.07442

ψ	ξ	η	E	F
0.00	+ 0.60597	+ 1.07442	+ 1.16590	— 0.99592
0.05	0.53470	0.95185	1.18833	0.89962
0.10	0.46033	0.83382	1.21943	0.79999
0.15	0.38615	0.72047	1.25787	0.69893
0.20	0.31376	0.61179	1.30265	0.59815
0.25	0.24328	0.50785	1.35325	0.49912
0.30	0.17376	0.40914	1.40956	0.40317
0.35	0.10350	0.31499	1.47196	0.31146
0.40	+ 0.03039	0.22692	1.54115	0.22511
0.45	— 0.04822	0.14555	1.61823	0.14520
0.50	0.13371	0.07221	1.70455	0.07284
0.55	0.22873	+ 0.00910	1.80155	— 0.00914
0.60	0.33378	— 0.04230	1.91074	+ 0.04486
0.65	0.44817	0.07919	2.03353	0.08839
0.70	0.56889	0.10011	2.17092	0.12101
0.75	0.69051	0.10473	2.32336	0.14299
0.80	0.80504	0.09461	2.49046	0.15547
0.85	0.90265	0.07281	2.67073	0.16036
0.90	0.97337	0.04444	2.86146	0.16008
0.95	1.00886	— 0.01299	3.05884	0.15689
1.00	1.00475	+ 0.01779	3.25826	0.15214
1.05	— 0.96055	+ 0.04543	+ 3.45778	+ 0.14574

Bahn 7.

$\eta_0 = +1.708916$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.0	0.00000	+ 1.70892	3.2	— 0.02781	+ 1.90178
0.1	— 0.00312	1.70710	3.3	— 0.00616	1.91669
0.2	0.00663	1.70538	3.4	+ 0.01836	1.93096
0.3	0.01051	1.70379	3.5	0.04580	1.94433
0.4	0.01478	1.70238	3.6	0.07611	1.95648
0.5	0.01942	1.70119	3.7	0.10926	1.96708
0.6	0.02442	1.70026	3.8	0.14512	1.97581
0.7	0.02976	1.69965	3.9	0.18354	1.98230
0.8	0.03541	1.69940	4.0	0.22432	1.98619
0.9	0.04134	1.69957	4.1	0.26716	1.98713
1.0	0.04751	1.70021	4.2	0.31176	1.98474
1.1	0.05386	1.70138	4.3	0.35771	1.97867
1.2	0.06033	1.70314	4.4	0.40455	1.96858
1.3	0.06684	1.70553	4.5	0.45175	1.95413
1.4	0.07331	1.70861	4.6	0.49871	1.93502
1.5	0.07964	1.71244	4.7	0.54477	1.91097
1.6	0.08573	1.71706	4.8	0.58919	1.88172
1.7	0.09146	1.72251	4.9	0.63116	1.84705
1.8	0.09670	1.72884	5.0	0.66978	1.80677
1.9	0.10131	1.73606	5.1	0.70412	1.76071
2.0	0.10513	1.74421	5.2	0.73314	1.70872
2.1	0.10802	1.75328	5.3	0.75574	1.65067
2.2	0.10979	1.76329	5.4	0.77076	1.58639
2.3	0.11028	1.77421	5.5	0.77693	1.51567
2.4	0.10931	1.78601	5.6	0.77297	1.43821
2.5	0.10669	1.79864	5.7	0.75753	1.35353
2.6	0.10225	1.81204	5.8	0.72926	1.26090
2.7	0.09580	1.82610	5.9	0.68690	1.15920
2.8	0.08717	1.84073	6.0	0.62948	1.04680
2.9	0.07619	1.85579	6.1	0.55662	0.92153
3.0	0.06273	1.87111	6.2	+ 0.46901	+ 0.78093
3.1	— 0.04664	+ 1.88651			

ψ	ξ	η	E	F
0.00	+ 0.62946	+ 1.04681	+ 1.14489	— 0.98324
0.05	0.55676	0.92182	1.16670	0.88319
0.10	0.48204	0.80160	1.19686	0.77968
0.15	0.40866	0.68610	1.23391	0.67461
0.20	0.33812	0.57517	1.27675	0.56965
0.25	0.27053	0.46876	1.32475	0.46624
0.30	0.20479	0.36688	1.37778	0.36563
0.35	0.13914	0.26970	1.43613	0.26891
0.40	+ 0.07134	0.17765	1.50050	0.17716
0.45	— 0.00111	0.09159	1.57191	0.09146
0.50	0.08080	+ 0.01285	1.65168	— 0.01289
0.55	0.16993	— 0.05654	1.74128	+ 0.05734
0.60	0.27002	0.11398	1.84227	0.11804
0.65	0.38119	0.15646	1.95614	0.16805
0.70	0.50157	0.18119	2.08410	0.20652
0.75	0.62671	0.18637	2.22694	0.23310
0.80	0.74950	0.17219	2.38472	0.24821
0.85	0.86058	0.14132	2.55659	0.25320
0.90	0.94962	0.09869	2.74059	0.25022
0.95	1.00719	0.05040	2.93363	0.24174
1.00	1.02648	— 0.00232	3.13159	0.22984
1.05	— 1.00523	+ 0.04059	+ 3.32973	+ 0.21547

Bahn 8.

$\eta_0 = + 1.705$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.0	0.00000	+ 1.70500	0.5	— 0.02272	+ 1.69595
0.1	— 0.00366	1.70287	0.6	0.02858	1.69486
0.2	0.00775	1.70086	0.7	0.03483	1.69414
0.3	0.01230	1.69900	0.8	0.04145	1.69385
0.4	— 0.01729	+ 1.69735	0.9	— 0.04840	+ 1.69404

t	ξ	η	t	ξ	η
1.0	— 0.05563	+ 1.69479	3.4	+ 0.02089	+ 1.96450
1.1	0.06307	1.69615	3.5	0.05289	1.98001
1.2	0.07065	1.69820	3.6	0.08823	1.99407
1.3	0.07828	1.70100	3.7	0.12683	2.00630
1.4	0.08588	1.70460	3.8	0.16857	2.01630
1.5	0.09331	1.70908	3.9	0.21326	2.02367
1.6	0.10046	1.71448	4.0	0.26064	2.02799
1.7	0.10720	1.72086	4.1	0.31038	2.02884
1.8	0.11335	1.72826	4.2	0.36210	2.02582
1.9	0.11877	1.73672	4.3	0.41533	2.01851
2.0	0.12327	1.74625	4.4	0.46954	2.00654
2.1	0.12668	1.75688	4.5	0.52410	1.98954
2.2	0.12878	1.76860	4.6	0.57832	1.96718
2.3	0.12937	1.78138	4.7	0.63143	1.93918
2.4	0.12825	1.79520	4.8	0.68256	1.90526
2.5	0.12520	1.80999	4.9	0.73080	1.86521
2.6	0.12001	1.82567	5.0	0.77510	1.81885
2.7	0.11247	1.84213	5.1	0.81437	1.76604
2.8	0.10239	1.85924	5.2	0.84742	1.70664
2.9	0.08956	1.87685	5.3	0.87295	1.64055
3.0	0.07382	1.89475	5.4	0.88960	1.56761
3.1	0.05502	1.91273	5.5	0.89588	1.48759
3.2	0.03302	1.93054	5.6	0.89022	1.40012
3.3	— 0.00774	+ 1.94790	5.7	+ 0.87095	+ 1.30453

ψ	ξ	η	E	F
0.00	+ 0.89024	+ 1.40013	+ 1.07703	— 1.24370
0.05	0.85472	1.25034	1.05982	1.15727
0.10	0.79537	1.10522	1.05624	1.05978
0.15	0.72262	0.96618	1.06451	0.95356
0.20	0.64520	0.83332	1.08236	0.84098
0.25	+ 0.56936	+ 0.70603	+ 1.10746	— 0.72424

ψ	ξ	η	E	F
0.30	+ 0.49879	+ 0.58356	+ 1.13783	— 0.60525
0 35	0.43505	0.46525	1.17194	0.48557
0.40	0.37814	0.35045	1.20884	0.36648
0.45	0.32703	0.23860	1.24807	0.24901
0.50	0.27993	0.12918	1.28967	0.13406
0.55	0.23457	+ 0.02183	1.33408	— 0.02246
0.60	0.18826	— 0.08348	1.38210	+ 0.08489
0.65	0.13792	0.18626	1.43484	0.18691
0.70	0.08017	0.28517	1.49364	0.28226
0.75	+ 0.01157	0.37771	1.55998	0.36928
0.80	— 0.07105	0.45993	1.63537	0.44596
0.85	0.16978	0.52635	1.72123	0.50997
0.90	0.28465	0.57046	1.81865	0.55889
0.95	0.41273	0.58580	1.92830	0.59043
1.00	0.54782	0.56784	2.05037	0.60286
1.05	0.68110	0.51602	2.18456	0.59542
1.10	0.80284	0.43495	2.33022	0.56861
1.15	0.90446	0.33426	2.48647	0.52428
1.20	0.97994	0.22681	2.65215	0.46545
1.25	1.02590	0.12620	2.82566	0.39579
1.30	1.04145	— 0.04427	3.00469	0.31897
1.35	— 1.02740	+ 0.01072	+ 3.18606	+ 0.23794

Bahn 9.

$\eta_0 = + 1.700$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.0	0.00000	+ 1.70000	0.5	— 0.02693	+ 1.68928
0.1	— 0.00433	1.69748	0.6	0.03387	1.68798
0.2	0.00919	1.69509	0.7	0.04128	1.68713
0.3	0.01458	1.69289	0.8	0.04913	1.68677
0.4	— 0.02049	+ 1.69093	0.9	— 0.05738	+ 1.68699

t	ξ	η	t	ξ	η
1.0	− 0.06595	+ 1.68787	3.4	+ 0.02370	+ 2.00686
1.1	0.07478	1.68948	3.5	0.06144	2.02506
1.2	0.08379	1.69190	3.6	0.10308	2.04150
1.3	0.09286	1.69520	3.7	0.14854	2.05573
1.4	0.10188	1.69946	3.8	0.19765	2.06730
1.5	0.11071	1.70476	3.9	0.25018	2.07572
1.6	0.11922	1.71115	4.0	0.30581	2.08051
1.7	0.12723	1.71870	4.1	0.36416	2.08120
1.8	0.13456	1.72747	4.2	0.42478	2.07730
1.9	0.14102	1.73748	4.3	0.48709	2.06837
2.0	0.14640	1.74878	4.4	0.55047	2.05398
2.1	0.15046	1.76137	4.5	0.61419	2.03374
2.2	0.15299	1.77525	4.6	0.67744	2.00729
2.3	0.15373	1.79040	4.7	0.73932	1.97434
2.4	0.15243	1.80678	4.8	0.79882	1.93463
2.5	0.14885	1.82430	4.9	0.85486	1.88796
2.6	0.14273	1.84288	5.0	0.90626	1.83420
2.7	0.13383	1.86238	5.1	0.95172	1.77325
2.8	0.12191	1.88264	5.2	0.98987	1.70504
2.9	0.10674	1.90346	5.3	1.01920	1.62953
3.0	0.08814	1.92463	5.4	1.03807	1.54664
3.1	0.06592	1.94587	5.5	1.04470	1.45619
3.2	0.03994	1.96689	5.6	1.03714	1.35778
3.3	− 0.01008	+ 1.98734	5.7	+ 1.01328	+ 1.25057

ψ	ξ	η	E	F
0.00	+ 1.03713	+ 1.35778	+ 0.99449	− 1.25920
0.05	0.99360	1.19075	0.96954	1.16331
0.10	0.92365	1.03299	0.95963	1.05463
0.15	0.84095	0.88489	0.96217	0.93586
0.20	0.75647	0.74525	0.97399	0.80961
0.25	+ 0.67780	+ 0.61231	+ 0.99196	− 0.67825

ψ	ξ	η	E	F
0.30	+ 0.60913	+ 0.48451	+ 1.01339	— 0.54374
0.35	0.55240	0.36052	1.03622	0.40760
0.40	0.50782	0.23914	1.05902	0.27096
0.45	0.47474	+ 0.11922	1.08098	— 0.13467
0.50	0.45198	— 0.00055	1.10181	+ 0.00062
0.55	0.43807	0.12133	1.12171	0.13428
0.60	0.43121	0.24433	1.14127	0.26561
0.65	0.42918	0.37052	1.16151	0.39365
0.70	0.42903	0.50046	1.18377	0.51708
0.75	0.42679	0.63376	1.20966	0.63407
0.80	0.41734	0.76847	1.24090	0.74222
0.85	0.39481	0.90052	1.27904	0.83849
0.875	0.37683	0.96347	1.30102	0.88111
0.900	0.35362	1.02287	1.32501	0.91944
0.925	0.32487	1.07741	1.35093	0.95304
0.950	0.29059	1.12570	1.37863	0.98147
0.975	0.25114	1.16627	1.40786	1.00436
1.000	0.20729	1.19784	1.43825	1.02137
1.025	0.16016	1.21936	1.46937	1.03229
1.050	0.11118	1.23000	1.50071	1.03697
1.075	0.06195	1.22955	1.53171	1.03537
1.100	+ 0.01411	1.21815	1.56183	1.02758
1.125	— 0.03079	1.19637	1.59055	1.01379
1.150	0.07155	1.16512	1.61739	0.99428
1.175	0.10721	1.12570	1.64196	0.96942
1.200	0.13721	1.07945	1.66396	0.93964
1.225	0.16134	1.02774	1.68319	0.90539
1.250	0.17973	0.97193	1.69952	0.86718
1.275	0.19271	0.91318	1.71292	0.82549
1.300	0.20077	0.85257	1.72342	0.78080
1.325	0.20449	0.79092	1.73108	0.73359
1.350	0.20449	0.72889	1.73601	0.68429
1.375	0.20132	0.66698	1.73834	0.63328
1.400	— 0.19552	— 0.60559	+ 1.73819	+ 0.58094

ψ	ξ	η	E	F
1.425	−0.18755	−0.54492	+1.73571	+0.52759
1.450	0.17773	0.48513	1.73100	0.47353
1.475	0.16636	0.42632	1.72416	0.41902
1.500	0.15362	0.36852	1.71526	0.36430
1.525	0.13961	0.31173	1.70437	0.30956
1.550	0.12436	0.25593	1.69151	0.25504
1.575	0.10782	0.20109	1.67668	0.20088
1.600	0.08991	0.14721	1.65986	0.14726
1.625	0.07046	0.09427	1.64100	0.09436
1.650	0.04926	−0.04230	1.62003	+0.04234
1.675	−0.02605	+0.00862	+1.59686	−0.00863

Bahn 10.

$\eta_0 = +1.736$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.0	0.00000	+1.73600	1.6	+0.01445	+1.73455
0.1	+0.00053	1.73631	1.7	0.01540	1.73362
0.2	0.00113	1.73660	1.8	0.01627	1.73254
0.3	0.00179	1.73687	1.9	0.01703	1.73131
0.4	0.00252	1.73711	2.0	0.01765	1.72993
0.5	0.00331	1.73730	2.1	0.01811	1.72838
0.6	0.00416	1.73746	2.2	0.01838	1.72668
0.7	0.00507	1.73756	2.3	0.01844	1.72483
0.8	0.00602	1.73759	2.4	0.01825	1.72282
0.9	0.00703	1.73756	2.5	0.01778	1.72067
1.0	0.00806	1.73744	2.6	0.01700	1.71839
1.1	0.00913	1.73724	2.7	0.01588	1.71599
1.2	0.01021	1.73693	2.8	0.01439	1.71348
1.3	0.01130	1.73652	2.9	0.01250	1.71089
1.4	0.01238	1.73599	3.0	0.01017	1.70825
1.5	+0.01344	+1.73534	3.1	+0.00740	+1.70557

t	ξ	η
3.2	+ 0.00414	+ 1.70290
3.3	+ 0.00038	1.70026
3.4	— 0.00389	1.69771
3.5	0.00869	1.69528
3.6	0.01403	1.69304
3.7	0.01990	1.69103
3.8	0.02629	1.68932
3.9	0.03320	1.68797
4.0	0.04058	1.68704
4.1	0.04841	1.68662
4.2	0.05664	1.68676
4.3	0.06521	1.68755
4.4	0.07405	1.68906
4.5	0.08307	1.69138
4.6	0.09218	1.69457
4.7	0.10126	1.69872
4.8	0.11018	1.70390
4.9	0.11878	1.71018
5.0	0.12690	1.71762
5.1	0.13437	1.72626
5.2	0.14099	1.73616
5.3	0.14655	1.74735
5.4	0.15082	1.75984
5.5	0.15358	1.77362
5.6	0.15457	1.78869
5.7	0.15355	1.80499
5.8	0.15026	1.82246
5.9	0.14446	1.84101
6.0	0.13589	1.86050
6.1	0.12431	1.88077
6.2	0.10951	1.90165
6.3	0.09126	1.92290
6.4	0.06941	1.94426
6.5	— 0.04380	+ 1.96543
6.6	— 0.01430	+ 1.98608
6.7	+ 0.01914	2.00585
6.8	0.05656	2.02433
6.9	0.09792	2.04111
7.0	0.14313	2.05574
7.1	0.19203	2.06773
7.2	0.24440	2.07663
7.3	0.29994	2.08194
7.4	0.35827	2.08318
7.5	0.41893	2.07987
7.6	0.48137	2.07156
7.7	0.54497	2.05782
7.8	0.60902	2.03824
7.9	0.67270	2.01248
8.0	0.73511	1.98021
8.1	0.79527	1.94118
8.2	0.85210	1.89520
8.3	0.90442	1.84210
8.4	0.95095	1.78180
8.5	0.99031	1.71423
8.6	1.02100	1.63936
8.7	1.04140	1.55710
8.8	1.04975	1.46729
8.9	1.04409	1.36958
8.70	1.04140	1.55708
8.75	1.04720	1.51315
8.80	1.04975	1.46729
8.85	1.04880	1.41947
8.90	1.04409	1.36959
8.95	1.03536	1.31756
9.00	1.02231	1.26322
9.05	1.00467	1.20638
9.10	+ 0.98212	+ 1.14673

t	ξ	η
9.15	+ 0.95438	+ 1.08390
9.20	0.92118	1.01733
9.25	0.88231	0.94633
9.30	0.83764	0.86991
9.35	0.78728	0.78681
9.40	0.73178	0.69536
9.45	0.67237	0.59355
9.300	0.83763	0.86991
9.325	0.81315	0.82929
9.350	0.78728	0.78681
9.375	+ 0.76011	+ 0.74225

t	ξ	η
9.400	+ 0.73176	+ 0.69536
9.425	0.70245	0.64587
9.450	0.67239	0.59352
9.475	0.64194	0.53804
9.500	0.61158	0.47917
9.525	0.58186	0.41677
9.550	0.55348	0.35080
9.575	0.52719	0.28142
9.600	0.50375	0.20912
9.625	0.48384	0.13455
9.650	0.46774	+ 0.05864
9.675	+ 0.45562	— 0.01753

Bahn 11.

Periodische Bahn III.

$\eta_0 = + 1.7368865$

t	ξ	η
0.0	0.00000	+ 1.73689
0.2	+ 0.00138	1.73762
0.4	0.00308	1.73824
0.6	0.00509	1.73868
0.8	0.00737	1.73885
1.0	0.00988	1.73866
1.2	0.01252	1.73804
1.4	0.01518	1.73688
1.6	0.01771	1.73511
1.8	0.01993	1.73265
2.0	0.02162	1.72945
2.2	0.02252	1.72548
2.4	0.02235	1.72074
2.6	+ 0.02082	+ 1.71532

t	ξ	η
2.8	+ 0.01762	+ 1.70931
3.0	0.01246	1.70290
3.2	+ 0.00507	1.69635
3.4	— 0.00477	1.69001
3.6	0.01718	1.68430
3.8	0.03220	1.67974
4.0	0.04971	1.67694
4.2	0.06941	1.67657
4.4	0.09080	1.67936
4.6	0.11309	1.68609
4.8	0.13524	1.69749
5.0	0.15585	1.71427
5.2	0.17324	1.73697
5.4	— 0.18541	+ 1.76597

t	ξ	η
5.6	— 0.19011	+ 1.80132
5.8	0.18493	1.84270
6.0	0.16740	1.88928
6.2	0.13517	1.93963
6.4	0.08620	1.99165
6.6	— 0.01896	2.04254
6.8	+ 0.06734	2.08882
7.0	0.17255	2.12646
7.2	0.29533	2.15102
7.4	0.43303	2.15789
7.6	0.58150	2.14261
7.8	+ 0.73503	+ 2.10116

t	ξ	η
8.0	+ 0.88629	+ 2.03034
8.1	0.95834	1.98321
8.2	1.02632	1.92804
8.3	1.08887	1.86478
8.4	1.14449	1.79344
8.5	1.19154	1.71412
8.6	1.22829	1.62695
8.7	1.25278	1.53208
8.8	1.26289	1.42958
8.9	1.25618	1.31931
9.0	+ 1.22986	+ 1.20066

ψ	ξ	η	E	F
0.00	+ 1.22986	+ 1.20067	+ 0.85655	— 1.24316
0.04	1.17208	1.05400	0.83229	1.15262
0.08	1.09803	0.91916	0.81882	1.05293
0.12	1.01716	0.79482	0.81406	0.94574
0.16	0.93698	0.67887	0.81570	0.83265
0.20	0.86286	0.56933	0.82146	0.71509
0.24	0.79818	0.46449	0.82932	0.59425
0.28	0.74493	0.36313	0.83755	0.47112
0.32	0.70408	0.26430	0.84483	0.34644
0.36	0.67600	0.16723	0.85016	0.22078
0.40	0.66077	+ 0.07131	0.85287	— 0.09454
0.44	0.65836	— 0.02405	0.85261	+ 0.03194
0.48	0.66882	0.11942	0.84930	0.15840
0.52	+ 0.69225	— 0.21536	+ 0.84313	+ 0.28455

Bahn 12.

$\eta_0 = +1.737$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.0	0.00000	+ 1.73700	4.4	— 0.09293	+ 1.67824
0.2	+ 0.00142	1.73776	4.6	0.11572	1.68513
0.4	0.00315	1.73839	4.8	0.13836	1.69681
0.6	0.00521	1.73884	5.0	0.15944	1.71398
0.8	0.00754	1.73901	5.2	0.17721	1.73721
1.0	0.01010	1.73882	5.4	0.18964	1.76688
1.2	0.01281	1.73818	5.6	0.19442	1.80305
1.4	0.01553	1.73700	5.8	0.18908	1.84538
1.6	0.01812	1.73518	6.0	0.17110	1.89302
1.8	0.02039	1.73266	6.2	0.13808	1.94450
2.0	0.02210	1.72938	6.4	0.08796	1.99766
2.2	0.02301	1.72532	6.6	— 0.01916	2.04962
2.4	0.02283	1.72048	6.8	+ 0.06911	2.09684
2.6	0.02125	1.71493	7.0	0.17665	2.13517
2.8	0.01797	1.70879	7.2	0.30210	2.16007
3.0	0.01269	1.70224	7.4	0.44273	2.16686
3.2	+ 0.00512	1.69555	7.6	0.59428	2.15098
3.4	— 0.00494	1.68907	7.8	0.75091	2.10838
3.6	0.01764	1.68324	8.0	0.90515	2.03585
3.8	0.03300	1.67859	8.2	1.04787	1.93131
4.0	0.05091	1.67574	8.4	1.16824	1.79402
4.2	— 0.07106	+ 1.67537	8.6	+ 1.25355	+ 1.62458

ψ	ξ	η	E	F
0.00	+ 1.04788	+ 1.93130	+ 1.11352	— 1.50980
0.04	1.17351	1.78625	1.03637	1.47695
0.08	1.25435	1.62219	0.96713	1.43033
0.12	1.28761	1.45180	0.90881	1.37000
0.16	1.27753	1.28559	0.86314	1.29666
0.20	+ 1.23317	+ 1.12974	+ 0.83043	— 1.21148

ψ	ξ	η	E	F
0.24	+ 1.16565	+ 0.98660	+ 0.80973	— 1.11600
0.28	1.08575	0.85560	0.79922	1.01188
0.32	1.00249	0.73480	0.79662	0.90082
0.36	0.92272	0.62186	0.79951	0.78436
0.40	0.85098	0.51478	0.80562	0.66388
0.44	0.79017	0.41198	0.81300	0.54048
0.48	0.74180	0.31228	0.82005	0.41508
0.52	0.70657	0.21484	0.82552	0.28833
0.56	0.68470	0.11898	0.82856	0.16075
0.60	0.67627	+ 0.02410	0.82860	— 0.03269
0.64	0.68135	— 0.07031	0.82542	+ 0.09554
0.68	0.70005	0.16475	0.81905	0.22366
0.72	0.73260	0.25974	0.80987	0.35137
0.76	0.77908	0.35581	0.79854	0.47826
0.80	0.83936	0.45369	0.78610	0.60380
0.84	0.91272	0.55436	0.77400	0.72725
0.88	0.99737	0.65930	0.76406	0.84770
0.92	1.09003	0.77067	0.75855	0.96399
0.96	1.18536	0.89148	0.76002	1.07479
1.00	1.27544	1.02540	0.77127	1.17861
1.04	1.34988	1.17595	0.79484	1.27392
1.08	1.39597	1.34524	0.83288	1.35924
1.12	1.40031	1.53200	0.88660	1.43329
1.16	1.35094	1.73004	0.95598	1.49515
1.20	1.24063	1.92756	1.03960	1.54431
1.24	1.06950	2.10881	1.13477	1.58078
1.28	0.84633	2.25753	1.23786	1.60509
1.32	0.58701	2.36117	1.34492	1.61814
1.36	0.31116	2.41344	1.45212	1.62111
1.40	+ 0.03809	2.41472	1.55622	1.61519
1.44	— 0.21609	2.37089	1.65462	1.60142
1.48	0.43983	2.29053	1.74540	1.58056
1.52	— 0.62588	— 2.18340	+ 1.82711	+ 1.55306

Bahn 13.

$\eta_0 = +1.738$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.0	0.00000	+ 1.73800	3.2	+ 0.00618	+ 1.68815
0.1	+ 0.00080	1.73847	3.3	+ 0.00051	1.68418
0.2	0.00170	1.73891	3.4	— 0.00593	1.68033
0.3	0.00270	1.73931	3.5	0.01317	1.67668
0.4	0.00379	1.73967	3.6	0.02122	1.67329
0.5	0.00498	1.73997	3.7	0.03007	1.67025
0.6	0.00626	1.74020	3.8	0.03972	1.66766
0.7	0.00762	1.74035	3.9	0.05015	1.66560
0.8	0.00906	1.74041	4.0	0.06132	1.66418
0.9	0.01057	1.74036	4.1	0.07318	1.66350
1.0	0.01214	1.74019	4.2	0.08565	1.66369
1.1	0.01374	1.73988	4.3	0.09865	1.66485
1.2	0.01538	1.73942	4.4	0.11208	1.66710
1.3	0.01703	1.73880	4.5	0.12581	1.67055
1.4	0.01866	1.73800	4.6	0.13968	1.67534
1.5	0.02025	1.73701	4.7	0.15352	1.68156
1.6	0.02177	1.73582	4.8	0.16712	1.68934
1.7	0.02320	1.73442	4.9	0.18028	1.69878
1.8	0.02450	1.73280	5.0	0.19272	1.70997
1.9	0.02564	1.73094	5.1	0.20418	1.72300
2.0	0.02657	1.72886	5.2	0.21436	1.73792
2.1	0.02726	1.72653	5.3	0.22293	1.75480
2.2	0.02767	1.72397	5.4	0.22956	1.77365
2.3	0.02775	1.72118	5.5	0.23388	1.79447
2.4	0.02746	1.71816	5.6	0.23553	1.81722
2.5	0.02675	1.71492	5.7	0 23413	1.84185
2.6	0.02557	1.71148	5.8	0.22929	1.86824
2.7	0.02388	1.70786	5.9	0.22064	1.89624
2.8	0.02163	1.70409	6.0	0.20781	1.92564
2.9	0.01877	1.70019	6.1	0.19045	1.95619
3.0	0.01527	1.69621	6.2	0.16824	1.98759
3.1	+ 0.01109	+ 1.69217	6.3	— 0.14089	+ 2.01948

t	ξ	η	t	ξ	η
6.4	−0.10814	+2.05145	7.7	+0.79703	+2.20847
6.5	0.06980	2.08301	7.8	0.88990	2.17823
6.6	−0.02573	2.11366	7.9	0.98202	2.13922
6.7	+0.02415	2.14282	8.0	1.07212	2.09115
6.8	0.07985	2.16988	8.1	1.15883	2.03386
6.9	0.14127	2.19419	8.2	1.24069	1.96731
7.0	0.20825	2.21509	8.3	1.31609	1.89159
7.1	0.28052	2.23188	8.4	1.38334	1.80692
7.2	0.35771	2.24387	8.5	1.44060	1.71364
7.3	0.43935	2.25036	8.6	1.48591	1.61222
7.4	0.52486	2.25068	8.7	1.51710	1.50322
7.5	0.61353	2.24420	8.8	1.53177	1.38722
7.6	+0.70456	+2.23030	8.9	+1.52715	+1.26473

ψ	ξ	η	E	F
0.00	+1.5172	+1.5032	+0.83512	−1.45590
0.02	1.5312	1.3992	0.79851	1.42256
0.04	1.5305	1.2983	0.76580	1.38541
0.06	1.5169	1.2018	0.73710	1.34462
0.08	1.4920	1.1107	0.71243	1.30037
0.10	1.4580	1.0252	0.69169	1.25289
0.12	1.4168	0.9456	0.67469	1.20242
0.14	1.3704	0.8715	0.66114	1.14921
0.16	1.3207	0.8026	0.65072	1.09352
0.18	1.2691	0.7381	0.64306	1.03560
0.20	1.2172	0.6776	0.63775	0.97570
0.22	1.1660	0.6204	0.63441	0.91405
0.24	1.1165	0.5660	0.63264	0.85087
0.26	1.0694	0.5140	0.63207	0.78636
0.28	1.0254	0.4638	0.63234	0.72073
0.30	0.9849	0.4152	0.63313	0.65413
0.32	+0.9482	+0.3679	+0.63414	−0.58672

ψ	ξ	η	E	F
0.34	+ 0.9157	+ 0.3216	+ 0.63510	— 0.51863
0.36	0.8874	0.2763	0.63578	0.44997
0.38	0.8635	0.2317	0.63599	0.38084
0.40	0.8441	0.1878	0.63554	0.31133
0.42	0.8291	0.1445	0.63432	0.24153
0.44	0.8186	0.1018	0.63220	0.17148
0.46	0.8127	0.0597	0.62910	0.10126
0.48	0.8114	+ 0.0181	0.62498	— 0.03090
0.50	0.8146	— 0.0230	0.61980	+ 0.03954
0.52	+ 0.8225	— 0.0635	+ 0.61356	+ 0.11004

Bahn 14.

Periodische Bahn IV.

$\eta_0 = + 1.740$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.0	0.00000	+ 1.74000	1.6	+ 0.02946	+ 1.73741
0.1	+ 0.00107	1.74063	1.7	0.03143	1.73555
0.2	0.00227	1.74123	1.8	0.03322	1.73338
0.3	0.00360	1.74177	1.9	0.03480	1.73091
0.4	0.00506	1.74228	2.0	0.03611	1.72812
0.5	0.00665	1.74271	2.1	0.03711	1.72501
0.6	0.00837	1.74305	2.2	0.03772	1.72158
0.7	0.01021	1.74328	2.3	0.03791	1.71783
0.8	0.01216	1.74339	2.4	0.03760	1.71377
0.9	0.01421	1.74335	2.5	0.03674	1.70943
1.0	0.01634	1.74314	2.6	0.03525	1.70480
1.1	0.01852	1.74275	2.7	0.03309	1.69992
1.2	0.02075	1.74216	2.8	0.03017	1.69481
1.3	0.02299	1.74135	2.9	0.02645	1.68953
1.4	0.02521	1.74030	3.0	0.02185	1.68410
1.5	+ 0.02737	+ 1.73899	3.1	+ 0.01633	+ 1.67860

t	ξ	η
3.2	+ 0.00982	+ 1.67308
3.3	+ 0.00230	1.66763
3.4	— 0.00628	1.66232
3.5	0.01595	1.65724
3.6	0.02673	1.65249
3.7	0.03863	1.64819
3.8	0.05164	1.64446
3.9	0.06573	1.64143
4.0	0.08085	1.63923
4.1	0.09695	1.63801
4.2	0.11395	1.63793
4.3	0.13172	1.63912
4.4	0.15015	1.64176
4.5	0.16905	1.64602
4.6	0.18825	1.65204
4.7	0.20749	1.65999
4.8	0.22653	1.67004
4.9	0.24504	1.68232
5.0	0.26269	1.69698
5.1	0.27910	1.71414
5.2	0.29388	1.73389
5.3	0.30657	1.75633
5.4	0.31670	1.78148
5.5	0.32377	1.80939
5.6	0.32730	1.83998
5.7	0.32675	1.87322
5.8	0.32159	1.90892
5.9	0.31132	1.94690
6.0	0.29543	1.98688
6.1	0.27346	2.02850
6.2	0.24495	2.07136
6.3	0.20954	2.11494
6.4	0.16686	2.15869
6.5	— 0.11668	+ 2.20193
6.6	— 0.05880	+ 2.24393
6.7	+ 0.00687	2.28391
6.8	0.08032	2.32103
6.9	0.16143	2.35439
7.0	0.24996	2.38309
7.1	0.34555	2.40618
7.2	0.44769	2.42274
7.3	0.55577	2.43186
7.4	0.66901	2.43266
7.5	0.78649	2.42433
7.6	0.90717	2.40611
7.7	1.02986	2.37737
7.8	1.15325	2.33756
7.9	1.27591	2.28630
8.0	1.39629	2.22335
8.1	1.51276	2.14864
8.2	1.62355	2.06230
8.3	1.72683	1.96466
8.4	1.82071	1.85630
8.5	1.90325	1.73801
8.6	1.97241	1.61087
8.7	2.02615	1.47610
8.8	2.06229	1.33537
8.9	2.07857	1.19052
9.0	2.07254	1.04367
9.1	2.04138	0.89722
8.90	2.07857	1.19051
8.95	2.07851	1.11719
9.00	2.07254	1.04367
9.05	2.06029	0.97023
9.10	2.04138	0.89722
9.15	2.01532	0.82496
9.20	+ 1.98160	+ 0.75379

t	ξ	η
9.25	+ 1.93956	+ 0.68404
9.30	1.88841	0.61603
9.35	1.82708	0.55005
9.40	1.75415	0.48626
9.350	1.82707	0.55003
9.375	+ 1.79217	+ 0.51787

t	ξ	η
9.400	+ 1.75415	+ 0.48626
9.425	1.71243	0.45519
9.450	1.66750	0.42464
9.475	1.61821	0.39450
9.500	1.56407	0.36463
9.525	+ 1.50437	+ 0.33470

ψ	ξ	η	E	F
0.000	+ 1.56407	+ 0.36462	+ 0.28698	— 1.07122
0.025	1.46757	0.31759	0.27894	0.98582
0.050	1.37681	0.27817	0.27534	0.89766
0.075	1.29345	0.24387	0.27505	0.80730
0.100	1.21846	0.21280	0.27717	0.71515
0.125	1.15250	0.18355	0.28078	0.62157
0.150	1.09595	0.15517	0.28514	0.52690
0.175	1.04890	0.12705	0.28962	0.43135
0.200	1.01146	0.09886	0.29370	0.33516
0.225	0.98356	0.07047	0.29701	0.23851
0.250	0.96514	0.04187	0.29925	0.14156
0.275	0.95622	+ 0.01314	0.30023	— 0.04443
0.300	+ 0.95670	— 0.01559	+ 0.29984	+ 0.05275

Bahn 15.

$\eta_0 = + 1.741$

t	ξ	η
0.0	0.00000	+ 1.74100
0.2	+ 0.00255	1.74235
0.4	+ 0.00568	+ 1.74349
0.6	+ 0.00937	+ 1.74432
0.8	0.01359	1.74466
1.0	+ 0.01821	+ 1.74434

t	ξ	η
1.2	+ 0.02311	+ 1.74322
1.4	0.02805	1.74111
1.6	0.03277	1.73787
1.8	0.03693	1.73334
2.0	0.04010	1.72743
2.2	0.04182	1.72008
2.4	0.04156	1.71132
2.6	0.03878	1.70125
2.8	0.03292	1.69008
3.0	0.02341	1.67813
3.2	+ 0.00977	1.66590
3.4	— 0.00843	1.65398
3.6	0.03149	1.64317
3.8	0.05948	1.63443
4.0	0.09227	1.62886
4.2	0.12938	1.62773
4.4	0.16990	1.63241
4.6	0.21247	1.64436
4.8	0.25510	1.66499
5.0	0.29519	1.69566
5.2	0.32947	1.73751
5.4	0.35409	1.79127
5.6	0.36474	1.85716
5.8	0.35687	1.93452
6.0	0.32593	2.02172
6.2	0.26773	2.11578
6.4	0.17877	2.21240
6.6	— 0.05667	2.30591
6.8	+ 0.09952	2.38946
7.0	0.28892	2.45534
7.2	0.50857	2.49542
7.4	0.75319	2.50172
7.6	1.01516	2.46708
7.8	+ 1.28457	+ 2.38579
8.0	+ 1.54939	+ 2.25435
8.2	1.79589	2.07212
8.4	2.00913	1.84196
8.6	2.17345	1.57077
8.8	2.27305	1.26999
8.6	2.17345	1.57077
8.7	2.23233	1.42317
8.8	2.27305	1.26998
8.9	2.29367	1.11340
9.0	2.29219	0.95599
9.1	2.26652	0.80066
9.2	2.21433	0.65072
9.3	2.13277	0.50991
9.4	2.01780	0.38245
9.30	2.13277	0.50991
9.35	2.07980	0.44422
9.40	2.01782	0.38244
9.45	1.94591	0.32518
9.50	1.86274	0.27310
9.55	1.76636	0.22682
9.60	1.65357	0.18695
9.56	1.74524	0.21834
9.58	1.70093	0.20212
9.60	1.65357	0.18696
9.62	1.60271	0.17287
9.64	1.54779	0.15981
9.66	1.48799	0.14770
9.68	1.42211	0.13635
9.66	1.48799	0.14770
9.67	+ 1.45592	+ 0.14194

t	ξ	η	t	ξ	η
9.68	+ 1.42213	+ 0.13633	9.72	+ 1.26295	+ 0.11325
9.69	1.38638	0.13081	9.73	1.21388	0.10596
9.70	1.34829	0.12525	9.74	+ 1.15826	+ 0.09648
9.71	+ 1.30738	+ 0.11950			

ψ	ξ	η	E	F
0.00	+ 1.26295	+ 0.11325	+ 0.14337	— 0.72689
0.02	1.20634	0.10468	0.15052	0.65109
0.04	1.15500	0.09585	0.15863	0.57460
0.06	1.11064	0.08633	0.16733	0.49756
0.08	1.07266	0.07586	0.17629	0.42008
0.10	1.04100	0.06427	0.18523	0.34223
0.12	1.01567	0.05176	0.19393	0.26412
0.14	0.99657	0.03753	0.20222	0.18581
0.16	0.98368	0.02242	0.20995	0.10737
0.18	0.97695	+ 0.00621	0.21703	— 0.02885
0.20	0.97636	— 0.01101	0.22342	+ 0.04968
0.22	+ 0.98188	— 0.02918	+ 0.22910	+ 0.12815

Bahn 16.

$\eta_0 = + 1.742$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.0	0.00000	+ 1.74200	1.4	+ 0.03120	+ 1.74198
0.2	+ 0.00284	1.74351	1.6	0.03639	1.73833
0.4	0.00633	1.74479	1.8	0.04094	1.73326
0.6	0.01046	1.74568	2.0	0.04438	1.72667
0.8	0.01515	1.74603	2.2	0.04620	1.71849
1.0	0.02030	1.74565	2.4	0.04581	1.70875
1.2	+ 0.02572	+ 1.74437	2.6	+ 0.04262	+ 1.69757

t	ξ	η
2.8	+ 0.03600	+ 1.68518
3.0	0.02533	1.67194
3.2	+ 0.01006	1.65839
3.4	— 0.01029	1.64521
3.6	0.03603	1.63329
3.8	0.06728	1.62370
4.0	0.10385	1.61768
4.2	0.14519	1.61664
4.4	0.19032	1.62208
4.6	0.23768	1.63561
4.8	0.28504	1.65880
5.0	0.32949	1.69315
5.2	0.36735	1.73990
5.4	0.39430	1.79990
5.6	0.40556	1.87334
5.8	0.39606	1.95949
6.0	— 0.36082	+ 2.05639
6.2	— 0.29529	+ 2.16064
6.4	0.19575	2.26731
6.6	— 0.05970	2.36997
6.8	+ 0.11366	2.46092
7.0	0.32317	2.53157
7.2	0.56534	2.57297
7.4	0.83419	2.57642
7.6	1.12118	2.53429
7.8	1.41540	2.44063
8.0	1.70389	2.29201
8.2	1.97196	2.08824
8.4	2.20405	1.83296
8.6	2.38441	1.53422
8.8	2.49799	1.20495
9.0	2.53128	0.86318
9.2	+ 2.47285	+ 0.53245

ψ	ξ	η	E	F
0.00	+ 2.5314	+ 0.8632	+ 0.35190	— 1.64886
0.02	2.5072	0.6574	0.27667	1.61204
0.04	2.4528	0.4785	0.20960	1.57018
0.06	2.3761	0.3290	0.15113	1.52361
0.08	2.2834	0.2091	0.10140	1.47271
0.10	2.1813	0.1171	0.06030	1.41788
0.12	2.0748	0.0500	0.02752	1.35954
0.14	1.9677	+ 0.0043	+ 0.00255	1.29810
0.16	1.8627	— 0.0239	— 0.01521	1.23396
0.18	1.7519	0.0384	0.02646	1.16750
0.20	1.6664	0.0426	0.03190	1.09906
0.22	1.5769	0.0394	0.03229	1.02897
0.24	+ 1.4939	— 0.0314	— 0.02832	— 0.95748

ψ	ξ	η	E	F
0.26	+ 1.4174	— 0.0208	— 0.02067	— 0.88483
0.28	1.3474	— 0.0090	— 0.00998	0.81122
0.30	1.2839	+ 0.0026	+ 0.00318	0.73682
0.32	1.2269	0.0130	0.01826	0.66177
0.34	1.1760	0.0216	0.03480	0.58617
0.36	1.1314	0.0279	0.05237	0.51012
0.38	1.0928	0.0316	0.07062	0.43371
0.40	1.0602	0.0325	0.08921	0.35700
0.42	1.0334	0.0306	0.10788	0.28005
0.44	1.0125	0.0258	0.12642	0.20292
0.46	0.9974	0.0182	0.14463	0.12565
0.48	0.9880	+ 0.0098	0.16239	— 0.04830
0.50	0.9843	— 0.0052	0.17960	+ 0.02906
0.52	+ 0.9864	— 0.0208	+ 0.19621	+ 0.10632

Bahn 17.

$\eta_0 = + 1.743$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.0	0.00000	+ 1.74300	1.4	+ 0.03429	+ 1.74298
0.1	+ 0.00148	1.74386	1.5	0.03721	1.74115
0.2	0.00313	1.74467	1.6	0.04000	1.73896
0.3	0.00496	1.74542	1.7	0.04261	1.73638
0.4	0.00697	1.74608	1.8	0.04499	1.73339
0.5	0.00916	1.74663	1.9	0.04706	1.72998
0.6	0.01151	1.74706	2.0	0.04876	1.72614
0.7	0.01402	1.74734	2.1	0.05002	1.72187
0.8	0.01667	1.74744	2.2	0.05075	1.71716
0.9	0.01944	1.74734	2.3	0.05088	1.71202
1.0	0.02233	1.74702	2.4	0.05033	1.70647
1.1	0.02528	1.74645	2.5	0.04900	1.70052
1.2	0.02829	1.74560	2.6	0.04682	1.69420
1.3	+ 0.03131	+ 1.74445	2.7	+ 0.04370	+ 1.68754

t	ξ	η	t	ξ	η
2.8	+ 0.03955	+ 1.68059	6.3	— 0.27952	+ 2.26139
2.9	0.03429	1.67341	6.4	0.22023	2.31997
3.0	0.02784	1.66605	6.5	0.15094	2.37741
3.1	0.02012	1.65861	6.6	— 0.07147	2.43267
3.2	0.01107	1.65116	6.7	+ 0.01821	2.48465
3.3	+ 0.00062	1.64380	6.8	0.11801	2.53217
3.4	— 0.01127	1.63666	6.9	0.22767	2.57402
3.5	0.02466	1.62986	7.0	0.34680	2.60898
3.6	0.03955	1.62353	7.1	0.47480	2.63580
3.7	0.05597	1.61783	7.2	0.61096	2.65329
3.8	0.07390	1.61292	7.3	0.75434	2.66027
3.9	0.09331	1.60899	7.4	0.90388	2.65567
4.0	0.11414	1.60621	7.5	1.05832	2.63848
4.1	0.13632	1.60479	7.6	1.21624	2.60785
4.2	0.15972	1.60493	7.7	1.37610	2.56306
4.3	0.18419	1.60684	7.8	1.53621	2.50355
4.4	0.20955	1.61076	7.9	1.69476	2.42900
4.5	0.23555	1.61688	8.0	1.84983	2.33926
4.6	0.26193	1.62544	8.1	1.99946	2.23447
4.7	0.28835	1.63666	8.2	2.14162	2.11500
4.8	0.31443	1.65074	8.3	2.27428	1.98150
4.9	0.33974	1.66790	8.4	2.39540	1.83492
5.0	0.36379	1.68831	8.5	2.50301	1.67651
5.1	0.38605	1.71215	8.6	2.59525	1.50783
5.2	0.40595	1.73955	8.7	2.67034	1.33074
5.3	0.42285	1.77063	8.8	2.72671	1.14743
5.4	0.43612	1.80544	8.9	2.76298	0.96038
5.5	0.44506	1.84399	9.0	2.77802	0.77240
5.6	0.44898	1.88621	9.1	2.77098	0.58657
5.7	0.44719	1.93198	9.2	2.74131	0.40624
5.8	0.43898	1.98106	9.3	2.68882	0.23507
5.9	0.42369	2.03314	9.4	2.61364	+ 0.07696
6.0	0.40067	2.08780	9.5	2.51620	— 0.06386
6.1	0.36931	2.14451	9.6	2.39722	0.18282
6.2	— 0.32909	+ 2.20262	9.7	+ 2.25749	— 0.27484

ψ	ξ	η	E	F
0.000	+ 2.51618	— 0.06386	+ 0.02765	+ 1.57426
0.025	2.36444	0.20837	0.09685	1.51082
0.050	2.20705	0.29829	0.15004	1.44166
0.075	2.05367	0.34305	0.18797	1.36771
0.100	1.91026	0.35292	0.21183	1.28990
0.125	1.77921	0.33751	0.22303	1.20906
0.150	1.66142	0.30519	0.22310	1.12589
0.175	1.55639	0.26275	0.21361	1.04100
0.200	1.46300	0.21556	0.19603	0.95483
0.225	1.38006	0.16764	0.17177	0.86772
0.250	1.30659	0.12201	0.14210	0.77996
0.275	1.24157	0.08078	0.10819	0.69164
0.300	1.18432	0.04545	0.07106	0.60290
0.325	1.13433	— 0.01698	+ 0.03164	0.51379
0.350	1.09135	+ 0.00406	— 0.00928	0.42436
0.375	1.05515	0.01738	0.05101	0.33464
0.400	1.02563	0.02294	0.09296	0.24468
0.425	1.00279	0.02083	0.13466	0.15453
0.450	0.98664	+ 0.01124	0.17571	+ 0.06427
0.475	0.97712	— 0.00557	0.21585	— 0.02600
0.500	0.97425	0.02935	0.25489	0.11614
0.525	+ 0.97790	— 0.05986	— 0.29274	— 0.20598

Bahn 18.

$\eta_0 = + 1.744$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.0	+ 0.00000	+ 1.74400	1.0	+ 0.02442	+ 1.74843
0.2	0.00341	1.74583	1.2	0.03095	1.74689
0.4	0.00761	1.74737	1.4	0.03753	1.74403
0.6	0.01258	1.74846	1.6	0.04377	1.73965
0.8	+ 0.01822	+ 1.74888	1.8	+ 0.04924	+ 1.73357

t	ξ	η	t	ξ	η
2.0	+ 0.05338	+ 1.72565	6.0	— 0.44416	+ 2.11971
2.2	0.05557	1.71583	6.2	0.36659	2.24565
2.4	0.05513	1.70414	6.4	0.24837	2.37427
2.6	0.05133	1.69072	6.6	— 0.08671	2.49762
2.8	0.04340	1.67582	6.8	+ 0.11918	2.60623
3.0	0.03063	1.65989	7.0	0.36765	2.68970
3.2	+ 0.01231	1.64356	7.2	0.65434	2.73730
3.4	— 0.01211	1.62766	7.4	0.97199	2.73880
3.6	0.04303	1.61322	7.6	1.31044	2.68534
3.8	0.08066	1.60151	7.8	1.65693	2.57020
4.0	0.12479	1.59402	8.0	1.99654	2.38976
4.2	0.17484	1.59243	8.2	2.31290	2.14415
4.4	0.22967	1.59858	8.4	2.58915	1.83788
4.6	0.28743	1.61438	8.6	2.80909	1.48027
4.8	0.34545	1.64177	8.8	2.95852	1.08553
5.0	0.40014	1.68258	9.0	3.02669	0.67247
5.2	0.44702	1.73839	9.2	3.00770	+ 0.26388
5.4	0.48081	1.81033	9.4	2.90184	— 0.11455
5.6	0.49563	1.89870	9.6	2.71642	0.43561
5.8	— 0.48538	+ 2.00265	9.8	+ 2.46620	— 0.67193

ψ	ξ	η	E	F
0.00	+ 2.46620	— 0.67193	+ 0.28752	+ 1.59762
0.02	2.31111	0.75502	0.34353	1.54671
0.04	2.16385	0.79822	0.38749	1.49281
0.06	2.02900	0.80880	0.41986	1.43654
0.08	1.90817	0.79376	0.44130	1.37847
0.10	1.80204	0.75933	0.45260	1.31913
0.12	1.70961	0.71087	0.45459	1.25898
0.14	1.62970	0.65280	0.44814	1.19841
0.16	1.56057	0.58866	0.43411	1.13773
0.18	+ 1.50048	— 0.52127	+ 0.41331	+ 1.07715

ψ	ξ	η	E	F
0.20	+ 1.44780	— 0.45289	+ 0.38652	+ 1.01686
0.22	1.40100	0.38521	0.35448	0.95693
0.24	1.35878	0.31968	0.31788	0.89741
0.26	1.32000	0.25737	0.27734	0.83831
0.28	1.28374	0.19920	0.23348	0.77958
0.30	1.24937	0.14588	0.18683	0.72118
0.32	1.21631	0.09800	0.13794	0.66304
0.34	1.18419	0.05602	0.08727	0.60509
0.36	1.15282	— 0.02028	+ 0.03527	0.54725
0.38	1.12203	+ 0.00898	— 0.01763	0.48947
0.40	1.09190	0.03090	0.07107	0.43172
0.42	1.06242	0.04760	0.12470	0.37395
0.44	1.03374	0.05698	0.17820	0.31616
0.46	1.00605	0.05990	0.23132	0.25837
0.48	0.97938	0.05655	0.28383	0.20061
0.50	0.95385	0.04724	0.33568	0.14293
0.52	0.92972	0.03221	0.38623	0.08539
0.54	0.90688	+ 0.01186	0.43586	+ 0.02809
0.56	+ 0.88536	— 0.01345	— 0.48431	— 0.02889

Bahn 19.

$\eta_0 = +1.745$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.000	0.00000	+ 1.74500	1.000	+ 0.02639	+ 1.74974
0.125	+ 0.00221	1.74626	1.125	0.03077	1.74884
0.250	0.00476	1.74743	1.250	0.03522	1.74743
0.375	0.00763	1.74845	1.375	0.03965	1.74543
0.500	0.01083	1.74929	1.500	0.04396	1.74281
0.625	0.01434	1.74989	1.625	0.04805	1.73950
0.750	0.01812	1.75020	1.750	0.05178	1.73546
0.875	+ 0.02216	+ 1.75017	1.875	+ 0.05501	+ 1.73066

t	ξ	η	t	ξ	η
2.000	+ 0.05759	+ 1.72507	6.250	— 0.37123	+ 2.32288
2.125	0.05934	1.71867	6.375	0.28970	2.40980
2.250	0.06010	1.71148	6.500	0.18999	2.49485
2.375	0.05966	1.70351	6.625	— 0.07174	2.57560
2.500	0.05785	1.69478	6.750	+ 0.06504	2.64944
2.625	0.05445	1.68538	6.875	0.21995	2.71361
2.750	0.04928	1.67537	7.000	0.39212	2.76526
2.875	0.04213	1.66487	7.125	0.58023	2.80158
3.000	0.03281	1.65402	7.250	0.78249	2.81984
3.125	0.02116	1.64299	7.375	0.99664	2.81748
3.250	+ 0.00701	1.63200	7.500	1.21993	2.79222
3.375	— 0.00978	1.62128	7.625	1.44923	2.74212
3.500	0.02931	1.61110	7.750	1.68099	2.66569
3.625	0.05166	1.60180	7.875	1.91134	2.56194
3.750	0.07684	1.59371	8.000	2.13620	2.43048
3.875	0.10483	1.58724	8.125	2.35130	2.27159
4.000	0.13544	1.58280	8.250	2.55233	2.08623
4.125	0.16878	1.58086	8.375	2.73505	1.87611
4.250	0.20429	1.58188	8.500	2.89541	1.64367
4.375	0.24170	1.58636	8.625	3.02969	1.39214
4.500	0.28050	1.59482	8.750	3.13465	1.12543
4.625	0.32006	1.60775	8.875	3.20768	0.84812
4.750	0.35960	1.62568	9.000	3.24691	0.56534
4.875	0.39818	1.64909	9.125	3.25136	0.28265
5.000	0.43469	1.67845	9.250	3.22103	+ 0.00590
5.125	0.46789	1.71416	9.375	3.15702	— 0.25894
5.250	0.49641	1.75658	9.500	3.06144	0.50596
5.375	0.51877	1.80594	9.625	2.93756	0.72957
5.500	0.53339	1.86231	9.750	2.78965	0.92463
5.625	0.53869	1.92556	9.875	2.62292	1.08658
5.750	0.53305	1.99537	10.000	2.44342	1.21167
5.875	0.51490	2.07109	10.125	2.25784	1.29696
6.000	0.48276	2.15179	10.250	2.07335	1.34039
6 125	— 0.43526	+ 2.23624	10.375	+ 1.89742	—1.34068

t	ξ	η	t	ξ	η
10.500	+ 1.73759	— 1.29712	10.750	+ 1.49531	— 1.07540
10.625	+ 1.60125	— 1.20913	10.875	+ 1.42539	— 0.89190

Bahn 20.

$\eta_0 = +1.746$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.000	0.00000	+ 1.74600	3.125	+ 0.02289	+ 1.63604
0.125	+ 0.00238	1.74736	3.250	+ 0.00764	1.62416
0.250	0.00512	1.74861	3.375	— 0.01046	1.61256
0.375	0.00822	1.74971	3.500	0.03153	1.60155
0.500	0.01166	1.75062	3.625	0.05565	1.59147
0.625	0.01544	1.75127	3.750	0.08285	1.58269
0.750	0.01952	1.75161	3.875	0.11310	1.57564
0.875	0.02386	1.75158	4.000	0.14630	1.57078
1.000	0.02843	1.75112	4.125	0.18239	1.56857
1.125	0.03315	1.75015	4.250	0.22076	1.56958
1.250	0.03794	1.74863	4.375	0.26133	1.57430
1.375	0.04272	1.74649	4.500	0.30346	1.58327
1.500	0.04737	1.74366	4.625	0.34645	1.59707
1.625	0.05178	1.74010	4.750	0.38947	1.61623
1.750	0.05581	1.73575	4.875	0.43148	1.64130
1.875	0.05929	1.73058	5.000	0.47129	1.67278
2.000	0.06208	1.72456	5.125	0.50754	1.71115
2.125	0.06397	1.71768	5.250	0.53873	1.75679
2.250	0.06479	1.70992	5.375	0.56324	1.80997
2.375	0.06434	1.70133	5.500	0.57940	1.87077
2.500	0.06239	1.69193	5.625	0.58545	1.93908
2.625	0.05874	1.68179	5.750	0.57968	2.01451
2.750	0.05317	1.67099	5.875	0.56041	2.09637
2.875	0.04548	1.65966	6.000	0.52605	2.18364
3.000	+ 0.03545	+ 1.64795	6.125	— 0.47515	+ 2.27492

t	ξ	η	t	ξ	η
6.250	— 0.40644	+ 2.36851	8.875	+ 3.42351	+ 0.76315
6.375	0.31893	2.46234	9.000	3.46854	0.45477
6.500	0.21191	2.55404	9.125	3.47746	+ 0.14462
6.625	— 0.08502	2.64098	9.250	3.45026	— 0.16154
6.750	+ 0.06170	2.72030	9.375	3.38796	0.45841
6.875	0.22777	2.78902	9.500	3.29256	0.74023
7.000	0.41224	2.84401	9.625	3.16704	1.00203
7.125	0.61366	2.88253	8.750	3.01523	1.23932
7.250	0.83010	2.90136	9.875	2.84178	1.44828
7.375	1.05909	2.89789	10.000	2.65191	1.62596
7.500	1.29771	2.86951	10.125	2.45132	1.77032
7.625	1.54258	2.81468	10.250	2.24597	1.88031
7.750	1.78993	2.73134	10.375	2.04189	1.95587
7.875	2.03567	2.61862	10.500	1.84506	1.99809
8.000	2.27545	2.47612	10.625	1.66117	2.00839
8.125	2.50481	2.30414	10.750	1.49550	1.98953
8.250	2.71821	2.10371	10.875	1.35286	1.94490
8.375	2.91426	1.87660	11.000	1.23737	1.87821
8.500	3.08575	1.62536	11.125	1.15242	1.79365
8.625	3.22987	1.35329	11.250	1.11069	1.69565
8.750	+ 3.34333	+ 1.06435	11.375	+ 1.08612	— 1.58857

ψ	ξ	η	E	F
0.00	+ 1.23737	— 1.87822	+ 1.03092	+ 1.52537
0.01	1.19660	1.84348	1.03926	1.50393
0.02	1.16303	1.80725	1.04484	1.48304
0.03	1.13614	1.77005	1.04782	1.46276
0.04	1.11536	1.73232	1.04834	1.44318
0.05	1.10023	1.69441	1.04654	1.42437
0.06	1.09025	1.65663	1.04255	1.40639
0.07	1.08497	1.61915	1.03650	1.38928
0.08	+ 1.08400	— 1.58217	+ 1.02853	+ 1.37312

ψ	ξ	η	E	F
0.09	+ 1.08697	— 1.54579	+ 1.01875	+ 1.35793
0.10	1.09352	1.51011	1.00728	1.34377
0.11	1.10336	1.47519	0.99423	1.33068
0.12	1.11622	1.44104	0.97970	1.31869
0.13	1.13183	1.40769	0.96380	1.30782
0.14	1.15000	1.37516	0.94662	1.29813
0.15	1.17052	1.34340	0.92826	1.28963
0.16	1.19325	1.31239	0.90881	1.28234
0.17	1.21800	1.28212	0.88835	1.27630
0.18	1.24465	1.25255	0.86699	1.27152
0.19	1.27308	1.22364	0.84480	1.26804
0.20	1.30319	1.19537	0.82187	1.26586
0.21	1.33492	1.16771	0.79831	1.26503
0.22	1.36819	1.14061	0.77418	1.26555
0.23	1.40296	1.11404	0.74957	1.26745
0.24	1.43920	1.08801	0.72459	1.27076
0.25	1.47691	1.06248	0.69931	1.27550
0.26	1.51610	1.03748	0.67385	1.28171
0.27	+ 1.55679	— 1.01300	+ 0.64830	+ 1.28942

Bahn 21.

$\eta_0 = + 1.7474$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.0	0.00000	+ 1.74740	0.8	+ 0.02335	+ 1.75360
0.1	+ 0.00207	1.74860	0.9	0.02724	1.75346
0.2	0.00439	1.74974	1.0	0.03127	1.75301
0.3	0.00696	1.75078	1.1	0.03540	1.75220
0.4	0.00977	1.75170	1.2	0.03961	1.75102
0.5	0.01283	1.75248	1.3	0.04382	1.74940
0.6	0.01613	1.75307	1.4	0.04800	1.74734
0.7	+ 0.01964	+ 1.75346	1.5	+ 0.05208	+ 1.74479

t	ξ	η	t	ξ	η
1.6	+ 0.05597	+ 1.74172	5.0	— 0.52251	+ 1.66517
1.7	0.05962	1.73810	5.1	0.55525	1.69816
1.8	0.06294	1.73392	5.2	0.58464	1.73624
1.9	0.06583	1.72915	5.3	0.60978	1.77962
2.0	0.06820	1.72378	5.4	0.62971	1.82840
2.1	0.06994	1.71780	5.5	0.64349	1.88261
2.2	0.07096	1.71121	5.6	0.65013	1.94219
2.3	0.07113	1.70401	5.7	0.64867	2.00692
2.4	0.07035	1.69623	5.8	0.63816	2.07648
2.5	0.06848	1.68790	5.9	0.61767	2.15035
2.6	0.06542	1.67903	6.0	0.58634	2.22789
2.7	0.06105	1.66969	6.1	0.54339	2.30827
2.8	0.05523	1.65994	6.2	0.48810	2.39053
2.9	0.04785	1.64985	6.3	0.41986	2.47351
3.0	0.03881	1.63951	6.4	0.33822	2.55595
3.1	0.02798	1.62903	6.5	0.24285	2.63643
3.2	0.01528	1.61853	6.6	0.13358	2.71344
3.3	+ 0.00061	1.60814	6.7	— 0.01042	2.78536
3.4	— 0.01612	1.59803	6.8	+ 0.12640	2.85054
3.5	0.03495	1.58838	6.9	0.27646	2.90724
3.6	0.05594	1.57936	7.0	0.43913	2.95377
3.7	0.07912	1.57121	7.1	0.61355	2.98842
3.8	0.10448	1.56415	7.2	0.79864	3.00954
3.9	0.13200	1.55842	7.3	0.99308	3.01560
4.0	0.16160	1.55428	7.4	1.19537	3.00514
4.1	0.19320	1.55202	7.5	1.40378	2.97688
4.2	0.22664	1.55191	7.6	1.61638	2.92973
4.3	0.26173	1.55426	7.7	1.83111	2.86278
4.4	0.29820	1.55936	7.8	2.04574	2.77540
4.5	0.33572	1.56752	7.9	2.25792	2.66720
4.6	0.37391	1.57906	8.0	2.46524	2.53806
4.7	0.41227	1.59429	8.1	2.66521	2.38821
4.8	0.45027	1.61352	8.2	2.85538	2.21816
4.9	— 0.48725	+ 1.63704	8.3	+ 3.03332	+ 2.02875

t	ξ	η	t	ξ	η
8.4	+ 3.19666	+ 1.82115	9.0	+ 3.76136	+ 0.29551
8.5	3.34320	1.59682	9.1	3.77357	+ 0.01660
8.6	3.47091	1.35755	9.2	3.76074	— 0.26212
8.7	3.57797	1.10539	9.3	3.72308	0.53782
8.8	3.66283	0.84263	9.4	3.66118	0.80771
8.9	+ 3.72426	+ 0.57178	9.5	+ 3.57599	— 1.06915

Bahn 22.

Periodische Bahn V.

$\eta_0 = + 1.747552$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.0	0.00000	+ 1.74755	2.0	+ 0.06989	+ 1.72370
0.1	+ 0.00209	1.74876	2.1	0.07065	1.71766
0.2	0.00443	1.74991	2.2	0.07168	1.71100
0.3	0.00702	1.75096	2.3	0.07185	1.70374
0.4	0.00987	1.75190	2.4	0.07106	1.69588
0.5	0.01296	1.75268	2.5	0.06918	1.68746
0.6	0.01629	1.75328	2.6	0.06609	1.67851
0.7	0.01984	1.75367	2.7	0.06167	1.66908
0.8	0.02358	1.75382	2.8	0.05579	1.65923
0.9	0.02751	1.75368	2.9	0.04835	1.64904
1.0	0.03158	1.75322	3.0	0.03922	1.63860
1.1	0.03576	1.75241	3.1	0.02828	1.62801
1.2	0.04001	1.75121	3.2	0.01546	1.61740
1.3	0.04427	1.74958	3.3	+ 0.00064	1.60691
1.4	0.04848	1.74750	3.4	— 0.01625	1.59670
1.5	0.05260	1.74492	3.5	0.03527	1.58694
1.6	0.05656	1.74182	3.6	0.05647	1.57784
1.7	0.06022	1.73817	3.7	0.07988	1.56960
1.8	0.06357	1.73394	3.8	0.10550	1.56246
1.9	+ 0.06649	+ 1.72913	3.9	— 0.13329	+ 1.55666

t	ξ	η	t	ξ	η
4.0	— 0.16320	+ 1.55247	6.7	— 0.01215	+ 2.79560
4.1	0.19513	1.55017	6.8	+ 0.12588	2.86140
4.2	0.22892	1.55004	6.9	0.27728	2.91865
4.3	0.26438	1.55239	7.0	0.44139	2.96560
4.4	0.30124	1.55752	7.1	0.61735	3.00055
4.5	0.33918	1.56574	7.2	0.80406	3.02184
4.6	0.37779	1.57737	7.3	1.00020	3.02789
4.7	0.41658	1.59272	7.4	1.20425	3.01726
4.8	0.45501	1.61210	7.5	1.41445	2.98867
4.9	0.49242	1.63583	7.6	1.62888	2.94098
5.0	0.52808	1.66420	7.7	1.84544	2.87331
5.1	0.56121	1.69749	7.8	2.06189	2.78500
5.2	0.59096	1.73593	7.9	2.27586	2.67567
5.3	0.61640	1.77971	8.0	2.48491	2.54521
5.4	0.63659	1.82896	8.1	2.68657	2.39383
5.5	0.65056	1.88370	8.2	2.87832	2.22205
5.6	0.65733	1.94387	8.3	3.05774	2.03071
5.7	0.65591	2.00925	8.4	3.22245	1.82098
5.8	0.64535	2.07951	8.5	3.37022	1.59436
5.9	0.62472	2.15414	8.6	3.49901	1.35260
6.0	0.59315	2.23247	8.7	3.60699	1.09778
6.1	0.54983	2.31368	8.8	3.69260	0.83219
6.2	0.49406	2.39678	8.9	3.75459	0.55835
6.3	0.42524	2.48062	9.0	3.79204	+ 0.27892
6.4	0.34288	2.56389	9.1	3.80439	— 0.00332
6.5	0.24665	2.64519	9.2	+ 3.79146	— 0.28552
6.6	— 0.13640	+ 2.72296			

Bahn 23.

$\eta_0 = + 1.74765$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.0	0.00000	+ 1.74765	0.2	+ 0.00446	+ 1.75003
0.1	+ 0.00210	+ 1.74887	0.3	+ 0.00707	+ 1.75109

t	ξ	η	t	ξ	η
0.4	+ 0.00993	+ 1.75203	3.8	— 0.10616	+ 1.56136
0.5	0.01304	1.75282	3.9	0.13413	1.55552
0.6	0.01639	1.75342	4.0	0.16424	1.55130
0.7	0.01996	1.75382	4.1	0.19638	1.54897
0.8	0.02374	1.75396	4.2	0.23040	1.54883
0.9	0.02769	1.75382	4.3	0.26610	1.55119
1.0	0.03178	1.75336	4.4	0.30322	1.55633
1.1	0.03599	1.75254	4.5	0.34142	1.56459
1.2	0.04026	1.75133	4.6	0.38030	1.57628
1.3	0.04455	1.74970	4.7	0.41938	1.59170
1.4	0.04880	1.74760	4.8	0.45808	1.61119
1.5	0.05294	1.74500	4.9	0.49576	1.63505
1.6	0.05690	1.74188	5.0	0.53170	1.66358
1.7	0.06062	1.73821	5.1	0.56508	1.69706
1.8	0.06398	1.73396	5.2	0.59505	1.73572
1.9	0.06692	1.72911	5.3	0.62069	1.77977
2.0	0.06933	1.72365	5.4	0.64105	1.82932
2.1	0.07111	1.71757	5.5	0.65515	1.88441
2.2	0.07214	1.71087	5.6	0.66199	1.94496
2.3	0.07232	1.70356	5.7	0.66060	2.01076
2.4	0.07152	1.69566	5.8	0.65001	2.08148
2.5	0.06963	1.68718	5.9	0.62929	2.15660
2.6	0.06652	1.67818	6.0	0.59756	2.23545
2.7	0.06207	1.66869	6.1	0.55401	2.31719
2.8	0.05616	1.65878	6.2	0.49793	2.40084
2.9	0.04867	1.64852	6.3	0.42872	2.48522
3.0	0.03948	1.63801	6.4	0.34589	2.56904
3.1	0.02848	1.62736	6.5	0.24912	2.65086
3.2	0.01557	1.61668	6.6	0.13824	2.72914
3.3	+ 0.00066	1.60612	6.7	— 0.01328	2.80224
3.4	— 0.01634	1.59584	6.8	+ 0.12555	2.86845
3.5	0.03548	1.58602	6.9	0.27781	2.92604
3.6	0.05681	1.57685	7.0	0.44286	2.97327
3.7	— 0.08037	+ 1.56855	7.1	+ 0.61981	+ 3.00842

t	ξ	η	t	ξ	η
7.2	+ 0.80758	+ 3.02980	8.4	+ 3.23917	+ 1.82088
7.3	1.00482	3.03586	8.5	3.38774	1.59276
7.4	1.21000	3.02513	8.6	3.51723	1.34939
7.5	1.42137	2.99630	8.7	3.62581	1.09284
7.6	1.63699	2.94827	8.8	3.71190	0.82542
7.7	1.85473	2.88014	8.9	3.77425	0.54964
7.8	2.07236	2.79123	9.0	3.81193	+ 0.26816
7.9	2.28749	2.68116	9.1	3.82436	— 0.01623
8.0	2.49767	2.54984	9.2	3.81136	0.30069
8.1	2.70041	2.39747	9.3	3.77311	0.58238
8.2	2.89320	2.22456	9.4	+ 3.71014	— 0.85853
8.3	+ 3.07357	+ 2.03198			

Bahn 24.

$\eta_0 = + 1.748$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.0	0.00000	+ 1.74800	3.0	+ 0.04028	+ 1.63593
0.2	+ 0.00456	1.75043	3.2	+ 0.01583	1.61412
0.4	0.01015	1.75247	3.4	— 0.01680	1.59281
0.6	0.01676	1.75390	3.6	0.05820	1.57338
0.8	0.02426	1.75444	3.8	0.10867	1.55753
1.0	0.03248	1.75382	4.0	0.16811	1.54723
1.2	0.04115	1.75175	4.2	0.23583	1.54468
1.4	0.04986	1.74793	4.4	0.31040	1.55231
1.6	0.05814	1.74209	4.6	0.38937	1.57264
1.8	0.06537	1.73399	4.8	0.46908	1.60825
2.0	0.07083	1.72345	5.0	0.54453	1.66173
2.2	0.07369	1.71040	5.2	0.60946	1.73542
2.4	0.07305	1.69485	5.4	0.65664	1.83108
2.6	0.06793	1.67698	5.6	0.67815	1.94935
2.8	+ 0.05734	+ 1.65715	5.8	— 0.66598	+ 2.08901

t	ξ	η	t	ξ	η
6.0	— 0.61243	+ 2.24655	10.2	+ 2.50474	— 2.73620
6.2	0.51068	2.41575	10.4	2.05188	2.99804
6.4	0.35540	2.58774	10.6	1.58215	3.17332
6.6	— 0.14337	2.75132	10.8	1.11373	3.26451
6.8	+ 0.12590	2.89349	11.0	0.66298	3.27782
7.0	0.44969	3.00026	11.2	+ 0.24376	3.22238
7.2	0.82172	3.05751	11.4	— 0.13297	3.10940
7.4	1.23204	3.05210	11.6	0.45932	2.95125
7.6	1.66722	2.97287	11.8	0.73035	2.76070
7.8	2.11076	2.81168	12.0	0.94377	2.55006
8.0	2.54386	2.56432	12.2	1.09944	2.33054
8.2	2.94644	2.23128	12.4	1.19876	2.11172
8.4	3.29844	1.81810	12.6	1.24397	1.90108
8.6	3.58121	1.33552	12.8	1.23733	1.70350
8.8	3.77902	0.79897	13.0	1.18043	1.52065
9.0	3.88037	+ 0.22775	13.2	1.07371	1.35019
9.2	3.87906	— 0.35634	13.4	0.917	1.184
9.4	3.77468	0.93063	13.6	0.709	1.006
9.6	3.57260	1.47328	13.8	0.454	0.789
9.8	3.28533	1.96487	14.0	— 0.16	— 0.49
10.0	+ 2.92154	— 2.38962			

Bahn 25.

$\eta_0 = + 1.750$

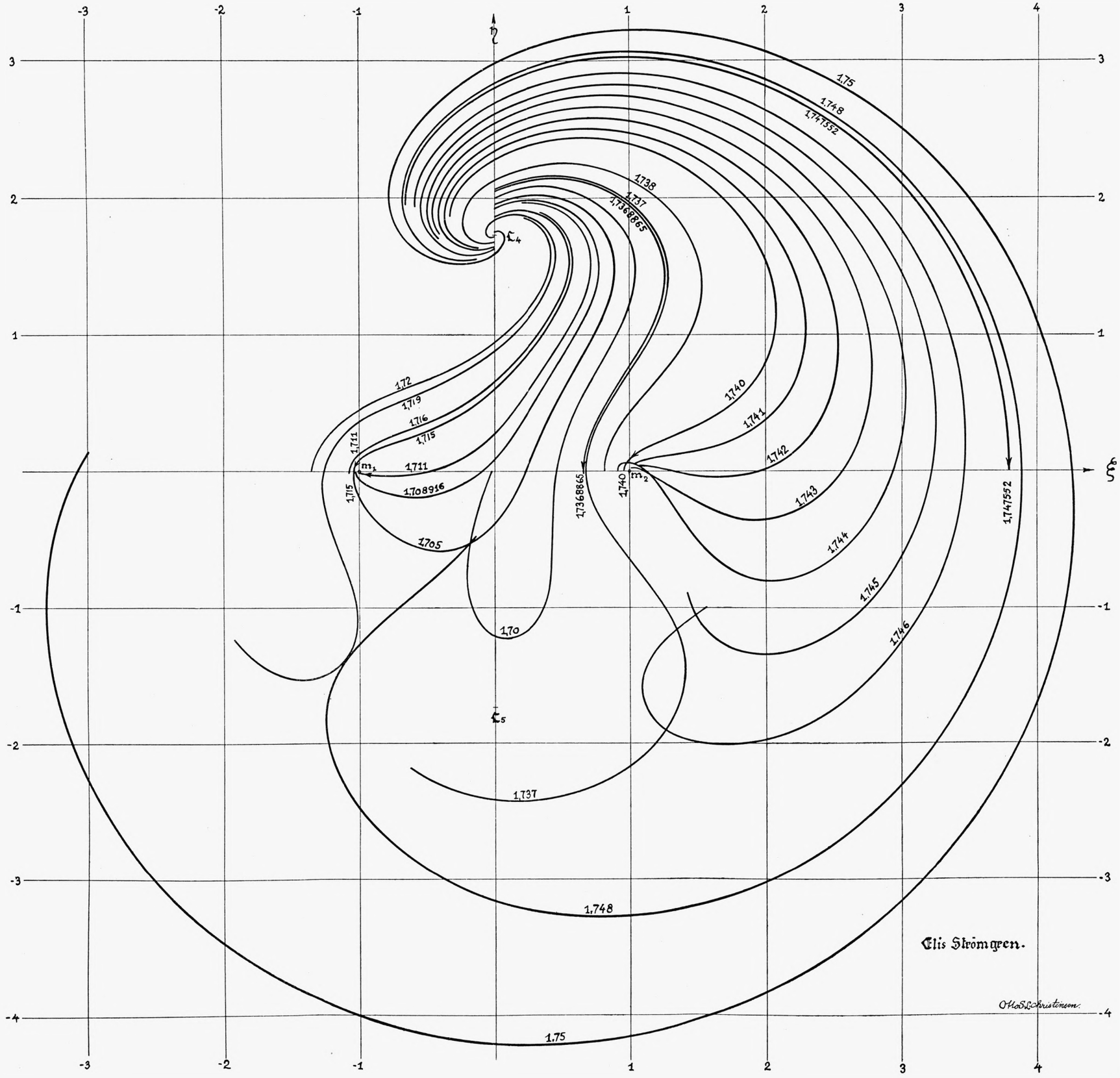
t	ξ	η	t	ξ	η
0.0	0.00000	+ 1.75000	0.6	+ 0.01885	+ 1.75663
0.1	+ 0.00242	1.75141	0.7	0.02296	1.75708
0.2	0.00513	1.75273	0.8	0.02729	1.75724
0.3	0.00813	1.75395	0.9	0.03183	1.75708
0.4	0.01142	1.75503	1.0	0.03654	1.75655
0.5	+ 0.01500	+ 1.75594	1.1	+ 0.04138	+ 1.75561

t	ξ	η	t	ξ	η
1.2	+ 0.04629	+ 1.75422	4.6	— 0.44217	+ 1.55056
1.3	0.05122	1.75234	4.7	0.48798	1.56792
1.4	0.05609	1.74992	4.8	0.53340	1.58993
1.5	0.06085	1.74694	4.9	0.57768	1.61695
1.6	0.06540	1.74335	5.0	0.61994	1.64936
1.7	0.06966	1.73912	5.1	0.65924	1.68750
1.8	0.07353	1.73423	5.2	0.69457	1.73169
1.9	0.07690	1.72865	5.3	0.72486	1.78218
2.0	0.07966	1.72237	5.4	0.74900	1.83912
2.1	0.08169	1.71538	5.5	0.76589	1.90258
2.2	0.08287	1.70768	5.6	0.77439	1.97246
2.3	0.08306	1.69927	5.7	0.77338	2.04852
2.4	0.08213	1.69018	5.8	0.76176	2.13035
2.5	0.07994	1.68043	5.9	0.73849	2.21733
2.6	0.07636	1.67006	6.0	0.70257	2.30865
2.7	0.07123	1.65914	6.1	0.65312	2.40329
2.8	0.06441	1.64773	6.2	0.58932	2.50005
2.9	0.05578	1.63591	6.3	0.51051	2.59757
3.0	0.04519	1.62380	6.4	0.41619	2.69428
3.1	0.03252	1.61152	6.5	0.30598	2.78852
3.2	0.01765	1.59920	6.6	0.17976	2.87848
3.3	+ 0.00046	1.58701	6.7	— 0.03757	2.96224
3.4	— 0.01913	1.57513	6.8	+ 0.12030	3.03785
3.5	0.04121	1.56377	6.9	0.29331	3.10332
3.6	0.06584	1.55315	7.0	0.48069	3.15662
3.7	0.09306	1.54351	7.1	0.68142	3.19582
3.8	0.12288	1.53513	7.2	0.89419	3.21900
3.9	0.15528	1.52829	7.3	1.11747	3.22439
4.0	0.19019	1.52330	7.4	1.34948	3.21037
4.1	0.22751	1.52046	7.5	1.58822	3.17548
4.2	0.26708	1.52012	7.6	1.83147	3.11846
4.3	0.30867	1.52260	7.7	2.07683	3.03833
4.4	0.35199	1.52826	7.8	2.32176	2.93436
4.5	— 0.39665	+ 1.53746	7.9	+ 2.56358	+ 2.80612

t	ξ	η	t	ξ	η
8.0	+ 2.79954	+ 2.65350	10.7	+ 1.01611	— 4.15771
8.1	3.02684	2.47675	10.8	0.68946	4.20497
8.2	3.24268	2.27643	10.9	0.36244	4.22480
8.3	3.44132	2.05346	11.0	+ 0.03751	4.21752
8.4	3.62911	1.80909	11.1	— 0.28294	4.18369
8.5	3.79455	1.54492	11.2	0.59662	4.12402
8.6	3.93834	1.26284	11.3	0.90130	4.03948
8.7	4.05838	0.96503	11.4	1.19489	3.93118
8.8	4.15285	0.65393	11.5	1.47538	3.80042
8.9	4.22025	0.33219	11.6	1.74094	3.64868
9.0	4.25940	+ 0.00260	11.7	1.98985	3.47756
9.1	4.26946	— 0.33190	11.8	2.22055	3.28884
9.2	4.24995	0.66832	11.9	2.43164	3.08440
9.3	4.20072	1.00364	12.0	2.62187	2.86624
9.4	4.12197	1.33485	12.1	2.79019	2.63650
9.5	4.01427	1.65903	12.2	2.93571	2.39738
9.6	3.87846	1.97333	12.3	3.05774	2.15121
9.7	3.71572	2.27509	12.4	3.15579	1.90039
9.8	3.52747	2.56179	12.5	3.22957	1.64739
9.9	3.31538	2.83110	12.6	3.27902	1.39475
10.0	3.08132	3.08093	12.7	3.30431	1.14507
10.1	2.82736	3.30939	12.8	3.30583	0.90098
10.2	2.55571	3.51487	12.9	3.28425	0.66512
10.3	2.26868	3.69596	13.0	3.24047	0.44018
10.4	1.96871	3.85155	13.1	3.17568	0.22884
10.5	1.65827	3.98075	13.2	3.09134	— 0.03375
10.6	+ 1.33989	— 4.08293	13.3	— 2.98919	+ 0.14246

Forelagt paa Mødet den 8. Februar 1929.
Færdig fra Trykkeriet den 17. Maj 1929.

Bahnen im Problème Restreint, die zu L_4 asymptotisch sind.



Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **IX**, 4.

THE JET-CHAIN- AND THE JET-WAVE-VIBRATOR

BY

JUL. HARTMANN

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1929

PREFACE

In previous papers and treatises the properties of the socalled jet-wave have been discussed and a series of its applications have been described[1]. In all the cases referred to the jet-wave was produced from an electrically conductive liquid jet, preferably a mercury jet, and the conductivity was not merely an essential condition for the production of the wave but also for the various applications. (The jet-wave interruptor, the jet-wave commutator, the jet-wave oscillograph). At a certain stage it occurred to the author that a new application of possibly far-reaching consequences might be made of a periodic jet-wave by using it for the production of a vibratory motion synchronous with the wave. And so the investigation dealt with in the present paper was taken up after some preliminary observations on the

[1] 1. Nye Ensrettere og periodiske Afbrydere. København 1918.

2. Development of the Jet-Wave Rectifier, "Engineering". September 9. and 16. 1927.

3. Den konstruktive Udvikling af Straalebølgeensretteren. Elektroteknikeren Nr. 23. 1927.

4. Güntherschulze. Die konstruktive Durchbildung des Quecksilber-Wellenstrahl-Gleichrichters. Elektrotechnische Zeitschrift, 1928 pg. 1224.

5. The Jet-Wave and its Applications, "Engineering" Sept. 14. 1928.

6. Theory of the Jet-Wave. Vidensk. Selsk. math.-fys. Medd. IX, 2. 1919.

said motion had been made. It proved impossible — as usual — to solve the differential-equations involved in even the simplest case of motion (the see-saw motion) in terms of available functions. With a view to orientation the wave was therefore provisionally replaced by a simpler but similar system, i. e. by that of the twin jet-chain. The latter is by no means a purely abstract conception, on the contrary it may easily be produced and seems per se adaptable to a good many practical applications. The investigations on the motion produced by jet-chains are found in the first chapter of the present paper. — It was, however, found that a very characteristic observation pertaining to the original system with an ordinary jet-wave did not find its explanation by replacing the wave by the twin jet-chain. The observation referred to consisted in the fact of a simple see-saw, without external controlling or directive moment, exhibiting a fictive directive moment keeping the see-saw vibrating, under the influence of the wave, about a position perpendicular to the axis of the latter. This observation was for some time found very puzzling. It could be shown that with a regular periodic wave of constant amplitude no such fictive directive moment would occur. Eventually it turned out that the observed quality of the see-saw motion could be carried back to that property of the ordinary jet-wave consisting in its amplitude increasing steadily with the distance from the starting-point of the wave. Especially could it be shown that the fictive directive moment was particularly pronounced with the electromagnetically produced wave. The second chapter of the present paper deals with the relations here referred to. It is believed that the contents of the two

chapters will prove a suitable means for the discussion of various practical applications of the motion considered.

I owe thanks to the Trustees of the Carlsberg Fund for having enabled me to take the time required for the work.

Physical Laboratory II, The Royal Technical College,
Copenhagen, October 1928,

JUL. HARTMANN.

I.

The Jet-Chain-Vibrator.

1. The damping Effect of a Liquid-Jet.

In fig. 1a D designates a disk which is hit by a liquid jet J with a mass per cm m and a velocity v. The liquid of the jet will be reflected in the shape of a nearly circular plane film fig. 2. Thus the particles of the jet will, during the collision with D, lose their total forward velocity v and consequently they will act on D with a force

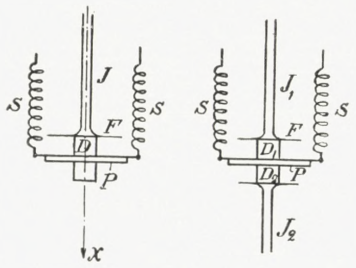


Fig. 1 a—b. Oscillatory Systems hit by Jets.

$$F_0 = m v^2, \tag{1}$$

that is to say, if D is at rest relatively to the nozzle of J. If D has itself a volocity $\frac{dx}{dt}$ in the direction of J, the force will be

$$F = m\left(v - \frac{dx}{dt}\right)^2 \tag{2}$$

thus smaller or greater than F_0 according as $\frac{dx}{dt}$ is positive or negative i. e. going in the direction of or against the motion of J.

If $\frac{dx}{dt}$ is small compared to v, we may transform (2) into

$$F = m v^2 - 2 mv \cdot \frac{dx}{dt} \tag{3}$$

from which it is seen that the influence of J on the motion of D is that of a driving force mv^2 combined with a

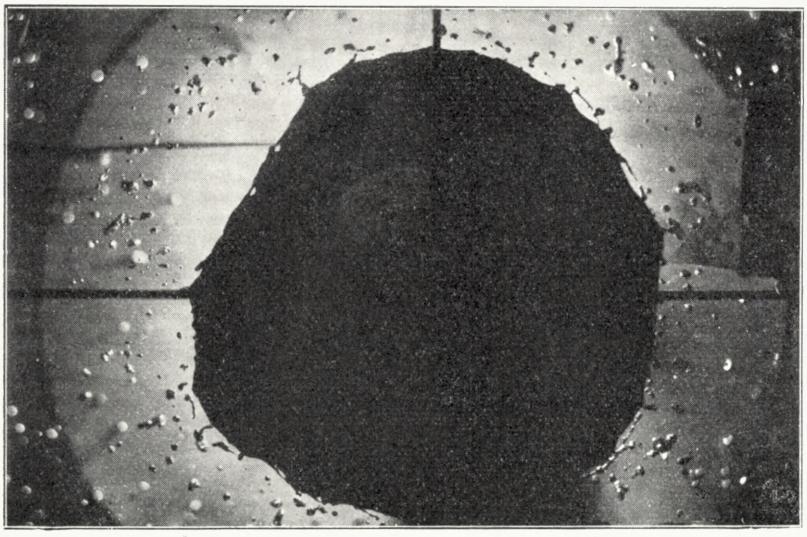


Fig. 2. Mercury Jet-Film.

damping force $2 m v \frac{dx}{dt}$. If two jets $J_1 J_2$ fig. 1 b of the same velocity and mass per cm hit the system $D_1 D_2$ from opposite sides the two driving forces compensate each other, while the damping forces are added. This is not only true in case of $\frac{dx}{dt}$ being small compared to v, but it holds good in any case. For the resultant force originating from the two jets is obviously

$$F = m\left(v - \frac{dx}{dt}\right)^2 - m\left(v + \frac{dx}{dt}\right)^2 = -4 mv \frac{dx}{dt}. \tag{4}$$

The twin-jet system in fig. 1 b thus constitutes a means for the introduction of a damping of a definite and easily

calculable size. If especially the twin-jet damper is applied to an oscillatory system like that in fig. 1 b the motion of this latter system will be determined by

$$m_0 \frac{d^2x}{dt^2} + (p + 4\ mv)\frac{dx}{dt} + kx = X, \tag{5}$$

m_0 being the mass, p the damping factor and k the directive force of the system, while X stands for the driving force. Provided

$$(p + 4\ mv)^2 < 4\ km_0 \tag{6}$$

the motion will be that of damped vibrations with a period approximately equal to

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{m_0}{k}} \tag{7}$$

and with an amplitude

$$A = A_0 \cdot e^{-\frac{p + 4\ mv}{2\ m_0}t} = A_0\, e^{-\alpha t}. \tag{8}$$

In order to convey an idea of the effectiveness of the damping device we may consider a system of which $m_0 = 1000\ g$, $k = 10^6$. The period will be $\frac{2\pi}{10\sqrt{10}}$ or ab. $\frac{2}{10}$ sec. We will assume the system to be hit by two mercury-jets with a velocity 700 cm/sec. and a diameter 0.5 cm. The mass m per cm will then be $\frac{\pi}{4} \cdot \frac{1}{4} \cdot 13.6 = 2.67$ g/cm and $mv = 1.87 \cdot 10^3$ g/sec. If p is negligible the condition (6) is fulfilled $(4\ mv)^2$ being $56 \cdot 10^6$ while $4\ km_0 = 4 \cdot 10^9$. Furthermore $\alpha = \frac{2\ mv}{m_0} = 3.74$. Thus during one period the amplitude is reduced to $e^{-3.74 \cdot 0.2} = 0.47$ and in 6 periods to $e^{-4.45} = 0.01$ of its original value.

2. The Nature of the Jet-Damper.

An investigation carried out with mercury-jets hitting a disk with a diameter somewhat greater than that of the jet showed that the radial velocity of the reflected mercury particles was very nearly equal to the velocity of the jet if the disk was at rest relatively to the nozzle of the jet. From this we conclude that if the disk has a velocity $\frac{dx}{dt}$ in the same direction as the jet, the radial velocity of the reflected particles will be equal to the relative velocity $v - \frac{dx}{dt}$. This conclusion is supported through the following consideration.

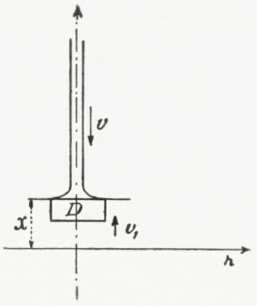


Fig. 3. Oscillatory System hit by a Jet.

If the disk D, fig. 3, is moving up against the jet with the velocity v_1 it will be acted on by a force $m(v+v_1)^2$. During one sec. D will meet a quantity of liquid equal to $m(v+v_1)$ and it will supply a work

$$W = m(v+v_1)^2 \cdot v_1, \tag{1}$$

to the said mass of liquid. This work will have its equivalent in the excess of kinetic energy with which the liquid leaves D. The said excess is obviously

$$E = \frac{1}{2} m(v+v_1) \cdot (u^2+v_1^2) - \frac{1}{2} m(v+v_1) v^2 \tag{2}$$

u indicating the radial velocity of the liquid leaving the disk. To understand the second term v_1^2 in the brackets it must be noted that the reflected liquid receives the velocity of D during the collision. Equalizing E and $m(v+v_1)^2 \cdot v_1$ we get

$$u = v + v_1. \tag{3}$$

In just the same way it is found that $u = v - v_1$ if D is moving in the same direction as the jet with the velocity v_1. Only in this case it is the jet which supplies work to the disk, consequently losing kinetic energy.

Having thus derived the relation (3) we may examine the shape and motion of the film in the case of the disk performing a simple harmonic motion

$$x = x_0 \sin \omega t. \tag{4}$$

We consider the film as consisting of particles which move on independently of each other. The motion of such a particle will, when it has left D, be determined by the two sets of equations

$$\frac{d^2x}{dt^2} = 0, \quad \frac{dx}{dt} = c_1, \quad x = c_1 t + c_2. \tag{5}$$

$$\frac{d^2r}{dt^2} = 0, \quad \frac{dr}{dt} = b_1, \quad r = b_1 t + b_2. \tag{6}$$

If the particle in question leaves D at the moment t_0 we have

$$\begin{aligned} c_1 &= x_0 \omega \cos \omega t_0, \qquad b_1 = v + x_0 \omega \cos \omega t_0, \\ c_2 &= x_0 \sin \omega t_0 - x_0 \omega \cos \omega t_0 \cdot t_0, \\ b_2 &= -(v + x_0 \omega \cos \omega t_0) \cdot t_0. \end{aligned}$$

Thus

$$x = x_0 \sin \omega t_0 + x_0 \omega \cos \omega t_0 \cdot (t - t_0). \tag{7}$$

$$r = (v + x_0 \omega \cos \omega t_0) \cdot (t - t_0). \tag{8}$$

The equation of the curve of intersection between the film and a plane through the axis of the jet — and of D — at the moment t would be obtained if we could eliminate t_0 between (7) and (8). The practical way to find the curve of profile is to fix

a value for t, say $2T\left(\omega = \frac{2\pi}{T}\right)$, and then to calculate x and r corresponding to a series of values of t_0. The result of such a determination has been reproduced in fig. 4. The abscissae are here the distances from the axis of the re-

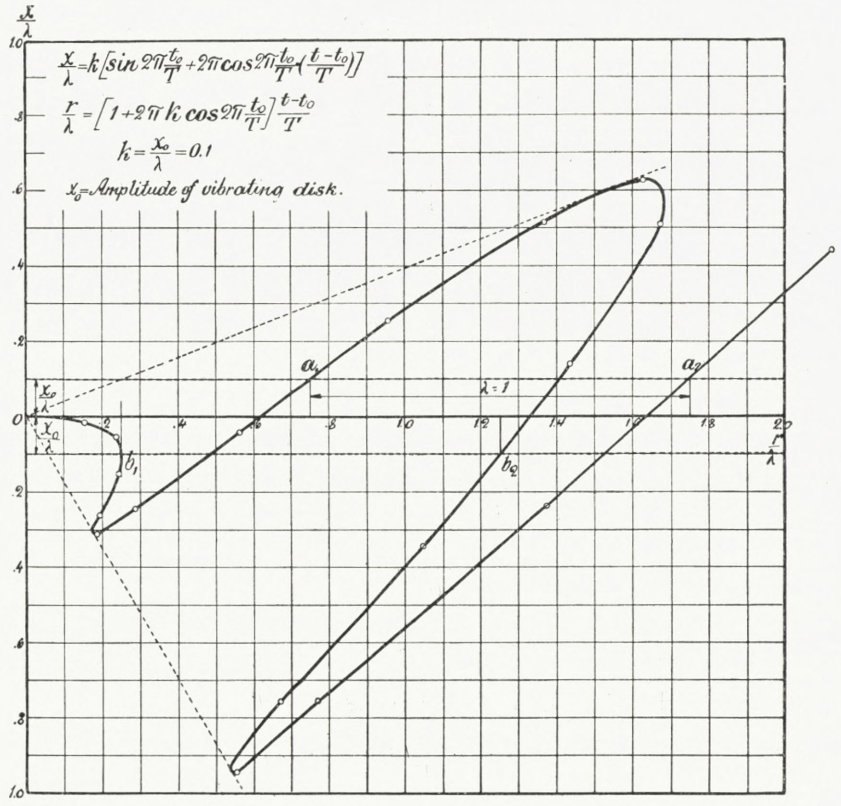


Fig. 4. Profile Curve of Film.

flecting disk measured in terms of the wave-length $\lambda = vT$, while the ordinates are the „deflection" of the film also measured in terms of λ. The curve may thus be taken to represent the system of equations

$$\text{(7a)} \qquad \frac{x}{\lambda} = k\left[\sin 2\pi\frac{t_0}{T} + 2\pi\cos 2\pi\frac{t_0}{T}\cdot\frac{t-t_0}{T}\right]$$

$$\text{(8a)} \qquad \frac{r}{\lambda} = \left[1 + 2\pi k\cos 2\pi\frac{t_0}{T}\right]\cdot\frac{t-t_0}{T}$$

k designating $\frac{x_0}{\lambda}$ and being assumed in the case considered to have the value 0.1. In the figure the two lines $\frac{x_0}{\lambda}$ mark the extreme positions of the disk. In these positions the disk will reflect the liquid along lines perpendicular to the axis of the disk and with a velocity equal to v. We shall therefore expect to find particles of the film in the said lines with regular intervals of λ. In fig. 4 $a_1 a_2 \ldots b_1 b_2 \ldots$ represent such particles.

The character of the jet-damper is now fairly clear. The damping originates from a radiation of kinetic energy and the carrier of this energy is the reflected jet. It is easy to derive an expression for the energy radiated per period or per second. The kinetic energy supplied to the reflected liquid in the time dt was

$$(9) \qquad dE = \frac{1}{2} m \left(v + \frac{dx}{dt}\right) \left[\left(v + \frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 - v^2\right] dt$$
$$= m \left(v + \frac{dx}{dt}\right)^2 \cdot \frac{dx}{dt} \cdot dt .$$

Remembering that $x = x_0 \sin \omega t$ and $\frac{dx}{dt} = x_0 \omega \cos \omega t = u_0 \cos \omega t$ and integrating over a period T we find

$$(10) \qquad E_T = m v x_0^2 \omega^2 T = m v u_0^2 T$$

or the energy radiated per sec.

$$(11) \qquad E = m v u_0^2 .$$

The same expression is obtained by considering the work supplied by the oscillatory system. In the time dt this work is just represented by the last equation (9), $m \left(v + \frac{dx}{dt}\right)^2$ being the force with which the mercury jet is acted on and $\frac{dx}{dt} \cdot dt$ the way through which the force is acting. Finally we may derive (10) or (11) by remembering that the jet gives

rise to a damping force $mv \cdot \frac{dx}{dt}$. The work done against this force in the time dt is obviously

$$(12) \qquad dE = mv \cdot \frac{dx}{dt} \cdot \frac{dx}{dt} \cdot dt = mv\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 \cdot dt.$$

Introducing $\frac{dx}{dt} = u_0 \cos \omega t$ and integrating over a period we get the expression (10).

3. Motion of a Body hit by the Jet.

We may now consider certain simple types of motion produced by the jet. We shall first think of a circular disk hit by a jet passing along the axis of the disk, fig. 3. The motion of the disk is determined by

$$(1) \qquad m_0 \frac{d^2x}{dt^2} = m\left(v - \frac{dx}{dt}\right)^2$$

if we assume that no frictional forces are acting. We solve this equation by putting $\frac{dx}{dt} = z$, thus getting

$$(2) \qquad m_0 \frac{dz}{dt} = m\,(v - z)^2.$$

The solution is

$$(3) \qquad \frac{m_0}{v - z} = mt + c_1$$

from which

$$(4) \qquad \frac{dx}{dt} = v - \frac{m_0}{mt + c_1}$$

from which again by integrating we get

$$(5) \qquad x = vt - \frac{m_0}{m} \log \text{nat}\,(mt + c_1) + c_2.$$

If $x = x_0$ and $\frac{dx}{dt} = u_0$ at the moment $t = 0$ we find $c_1 = \frac{m_0}{v - u_0}$ and $c_2 = x_0 + \frac{m_0}{m} \log \text{nat} \frac{m_0}{v - u_0}$, thus

$$\frac{dx}{dt} = v - \frac{m_0}{mt + \frac{m_0}{v - u_0}} \tag{6}$$

and

$$x = x_0 + vt - \frac{m_0}{m} \log \text{nat} \left(1 + \frac{m}{m_0} (v - u_0)\, t\right). \tag{7}$$

As an example we shall consider a projectile of mass $m_0 = 20$ g flying with a velocity $u_0 = 100000$ cm/sec against a mercury jet with a velocity 700 cm/sec and a diameter 0.5 cm. The mass per cm of this jet was found to be 2.67 g/cm thus $mv = 1.87 \cdot 10^3$. From (6) we find the time it takes to stop the projectile. Putting $\frac{dx}{dt} = 0$ we get

$$t = \frac{m_0}{mv} \cdot \frac{u_0}{u_0 - v} \tag{8}$$

and in the case considered $t = 10.8 \cdot 10^{-3}$ sec or ab. $\frac{1}{100}$ sec. Introducing (8) in (7) we furthermore get the distance through which the projectile will fly before losing its velocity:

$$x = \frac{m_0}{m} \cdot \frac{u_0}{u_0 - v} - \frac{m_0}{m} \log \text{nat} \left(1 - \frac{u_0}{v}\right) \tag{9}$$

which in our case gives $x = 7.5\,(1.007 - 4.969) = -29.8$ cm. The projectile will thus be stopped within 30 cm and in about $\frac{1}{100}$ sec.

It is still possible to solve the problem if the motion of the body hit by the jet is subject to a frictional force proportional to its velocity. In this case the differential equation is

$$m_0 \frac{d^2x}{dt^2} + p \cdot \frac{dx}{dt} = m \left(v - \frac{dx}{dt}\right)^2. \tag{10}$$

Again we put $\frac{dx}{dt} = z$ thus reducing (10) to

$$m_0 \frac{dz}{dt} + pz = m\,(v - z)^2 \tag{11}$$

which may be written.

$$\frac{dz}{z^2 - 2\left(v + \frac{p}{2m}\right) z + v^2} = \frac{m}{m_0} \cdot dt \tag{12}$$

the integral of which is

$$\frac{1}{2\sqrt{\left(v + \frac{p}{2m}\right)^2 - v^2}} \text{ log nat } \frac{\sqrt{\left(v + \frac{p}{2m}\right)^2 - v^2} + \left(v + \frac{p}{2m}\right) - z}{\sqrt{\left(v + \frac{p}{2m}\right)^2 - v^2} - \left(v + \frac{p}{2m}\right) + z} = \frac{m}{m_0} t + c_1. \tag{13}$$

We may introduce abbreviations and write (13) thus

$$\frac{1}{A} \text{ log nat } \frac{B - z}{D + z} = Et + c_1 \tag{14}$$

from which we get

$$z = B - (D + B) \frac{e^{AEt + Ac_1}}{1 + e^{AEt + Ac_1}} = \frac{dx}{dt} \tag{15}$$

the solution of which is

$$x = Bt - \frac{D + B}{AE} \text{ log nat } (1 + e^{AEt + Ac_1}) + c_2. \tag{16}$$

If $x = 0$ and $\frac{dx}{dt} = 0$ at the moment $t = 0$ we find

$$c_1 = \frac{1}{A} \text{ log nat } \frac{B}{D} \text{ and } c_2 = \frac{D + B}{AE} \text{ log nat } \left(1 + \frac{B}{D}\right)$$

and

$$x = Bt - \frac{D + B}{AE} \text{ log nat } \frac{1 + \frac{B}{D} e^{AEt}}{1 + \frac{B}{D}}. \tag{17}$$

If p is small compared to $2mv$ we get from (17)

$$x = vt - \frac{m_0}{m} \text{ log nat } \frac{1 - \left(1 + 2\sqrt{\frac{p}{mv}}\right) \cdot e^{2\sqrt{\frac{pv}{m}} \cdot \frac{m}{m_0} t}}{-2\sqrt{\frac{p}{mv}}}. \tag{18}$$

For $p = 0$ the last factor above assumes the shape log nat $\frac{0}{0}$. Its actual value is found to be $1 + \frac{mv}{m_0}t$, (18) being thus reduced to

$$x = vt - \frac{m_0}{m} \log \text{nat} \left(1 + \frac{mv}{m_0}t\right) \tag{19}$$

in agreement with (7) for $u_0 = 0$ and $x_0 = 0$.

Finally we may think of the body as forming part of a complete oscillatory system with a directive force kx. The equation of the motion then becomes

$$m_0 \frac{d^2x}{dt^2} + p\frac{dx}{dt} + kx = m\left(v - \frac{dx}{dt}\right)^2. \tag{20}$$

This equation will probably prove rather intricate unless it is assumed that $\frac{dx}{dt}$ is small compared to v. If this is the case, we may write $m\left(v - \frac{dx}{dt}\right)^2 = mv^2 - 2mv\frac{dx}{dt}$ and reduce (20) to

$$m_0 \frac{d^2x}{dt^2} + (p + 2mv)\frac{dx}{dt} + kx - mv^2 = 0 \tag{21}$$

thus to the well-known linear differential equation with constant coefficients. The problem of the motion is then easily solved and it may be solved not only in the case of no external forces acting on the oscillatory system but also for a good many cases of such forces.

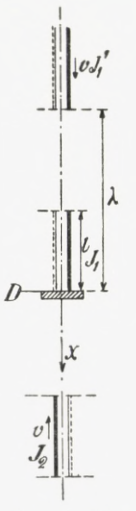


Fig. 5. The Translatory Jet-Chain-Vibrator.

4. The Jet-Chain-Vibrator, translatory Type.

We may now imagine a disk D, fig. 5, hit centrally and perpendicularly by two series of jet-pieces J_1 and J_2. We may term each of the series a jet-chain. The one of them $J_1J_1' \ldots$ is moving downwards with the velocity v, the other J_2J_2' upwards with the same velocity. In order to avoid confusion the two series have in the figure been drawn sideways to the axis of D. Actually we shall think of them as travelling in the said axis.

Each of the jet-pieces will, in colliding with D, give rise to an impulse. Every second impulse is directed upwards, every second downwards. Thus D will assume a vibratory motion. If the displacement x, the velocity $\frac{dx}{dt}$ and the forces are considered positive in the downward direction the motion due to a jet-piece such as J_1 is determined by

$$(1) \quad m_0\frac{d^2x}{dt^2}+p\frac{dx}{dt}+kx = m\left(v-\frac{dx}{dt}\right)^2 = mv^2\left(1-\frac{2}{v}\cdot\frac{dx}{dt}\right)$$

and that due to a piece such as J_2 by

$$(2) \quad m_0\frac{d^2x}{dt^2}+p\frac{dx}{dt}+kx = -m\left(v+\frac{dx}{dt}\right)^2 = -mv^2\left(1+\frac{2}{v}\cdot\frac{dx}{dt}\right),$$

$\frac{dx}{dt}$ being considered small compared to v.

Assuming $k = 0$ and furthermore assuming that $x = x_0$, $\frac{dx}{dt} = u_0$ at the moment of collision $t = 0$ we find for the motion due to a J_1-piece

$$(3) \quad \frac{x-x_0}{\lambda/2} = \frac{1}{\alpha+2}\cdot\left(\frac{t}{T/2}\right)-\frac{\gamma}{\alpha+2}\left(U_0-\frac{1}{\alpha+2}\right)\left(e^{-\frac{\alpha+2}{\gamma}\frac{t}{T/2}}-1\right).$$

$$(4) \quad \frac{dx}{dt} = v\left[\frac{1}{\alpha+2}+\left(U_0-\frac{1}{\alpha+2}\right)e^{-\frac{\alpha+2}{\gamma}\cdot\frac{t}{T/2}}\right].$$

and for a J_2 piece

$$(5) \quad \frac{x-x_0}{\lambda/2} = -\frac{1}{\lambda+2}\left(\frac{t}{T/2}\right)-\frac{\gamma}{\alpha+2}\left(U_0+\frac{1}{\alpha+2}\right)\left(e^{-\frac{\alpha+2}{\gamma}\frac{t}{T/2}}-1\right).$$

$$(6) \quad \frac{dx}{dt} = v\left[-\frac{1}{\alpha+2}+\left(U_0+\frac{1}{\alpha+2}\right)e^{-\frac{\alpha+2}{\gamma}\cdot\frac{t}{T/2}}\right].$$

Here $U_0 = \frac{u_0}{v}$ and α, γ and λ are defined by $p = \alpha\cdot mv$, $m_0 = \gamma\cdot m\frac{\lambda}{2}$, while λ is the chain-length, compare fig. 5,

and $T = \frac{\lambda}{v}$. By means of (3)—(6) we may calculate the motion of D. In so doing we must consider separately each of the parts or phases of which the motion is built up and we must carefully account for the position and velocity with which each phase is concluded. In fig. 6a—d a review of the first four phases has been given. In fig. 6a the start-moment is presented. D is in the zero-position

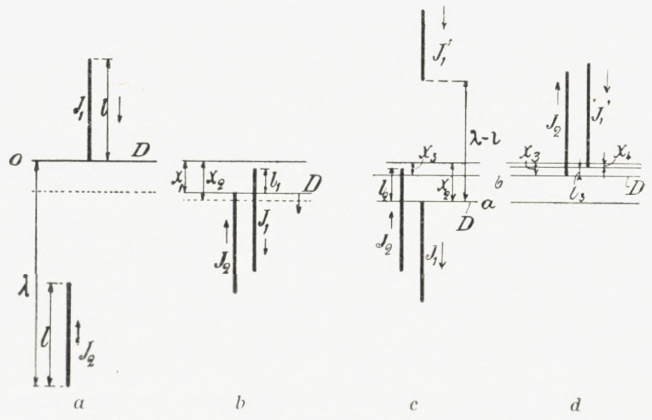


Fig. 6. Review of Phases of the Motion.

and has just been reached by J_1. It moves downwards and after the lapse of the time t_1 collides with J_2 which, coming from below, meets D. The latter is at that moment at a distance x_1 away from the starting-position. The relation between x_1 and t_1 is given by the formula.

$$\lambda - l - x_1 = v t_1. \tag{7}$$

Fig. 6b gives the condition at the moment t_1. J_1 has not completely passed D or rather been reflected from it. Thus during the phase beginning at t_1, D is acted on both by a downward and upward force. Its motion is determined by

$$m_0 \frac{d^2x}{dt^2} + p_i \frac{dx}{dt} = m\left(v - \frac{dx}{dt}\right)^2 - m\left(v + \frac{dx}{dt}\right)^2 = -4mv\frac{dx}{dt} \tag{8}$$

the solution of which is

$$\frac{x-x_0}{\lambda/2} = -U_0 \cdot \frac{\gamma}{\alpha+4}\left(e^{-\frac{\alpha+4}{\gamma}\cdot\frac{t}{T/2}} - 1\right) \tag{9}$$

$$\frac{dx}{dt} = U_0 \cdot e^{-\frac{\alpha+4}{\gamma}\cdot\frac{t}{T/2}}, \tag{10}$$

if $x = x_0$, $\frac{dx}{dt} = u_0$ at the beginning $t = 0$ of the phase.

The second phase ends at the moment t_2 and the position x_2. The relation between t_2 and x_2 is given by the formulae

$$l_1 = 2l + 2x_1 - \lambda \tag{11}$$

$$vt_2 = l_1 + (x_2 - x_1) = 2l + x_1 + x_2 - \lambda \tag{12}$$

both referring to fig. 6b. The situation after this is that indicated in fig. 6c. J_1 has completely passed D which now in the following third phase is exclusively acted on by J_2. The motion is thus determined by the equations (5) and (6). It lasts till the moment t_3 corresponding to the position x_3 indicated in fig. 6d. The relation between t_3 and x_3 is given by

$$l_2 = vt_0 + (x_2 - x_1) = 2l + 2x_2 - \lambda, \tag{13}$$

$$vt_3 = l - l_2 + x_2 - x_3 = \lambda - l - x_2 - x_3 \tag{14}$$

referring to fig. 6c. In fig. 6d it is assumed that D has not yet reached J_1' at the moment t_3 at which J_2 has passed D. If this assumption proves to hold good, a phase sets in, the fourth phase, during which D is not acted on by any piece of jet. Its motion will therefore be given by

$$m_0\frac{d^2x}{dt^2} + p\frac{dx}{dt} = 0 \tag{15}$$

the solution of which may be written

$$\frac{x-x_0}{\lambda/2} = -U_0\frac{\gamma}{\alpha}\left(e^{-\frac{\alpha}{\gamma}\cdot\frac{t}{T/2}} - 1\right) \tag{16}$$

provided $x = x_0$ and $\frac{dx}{dt} = u_0$ at the beginning of the phase $t = 0$. In the way indicated the motion may be built up from phase to phase. By way of illustration the

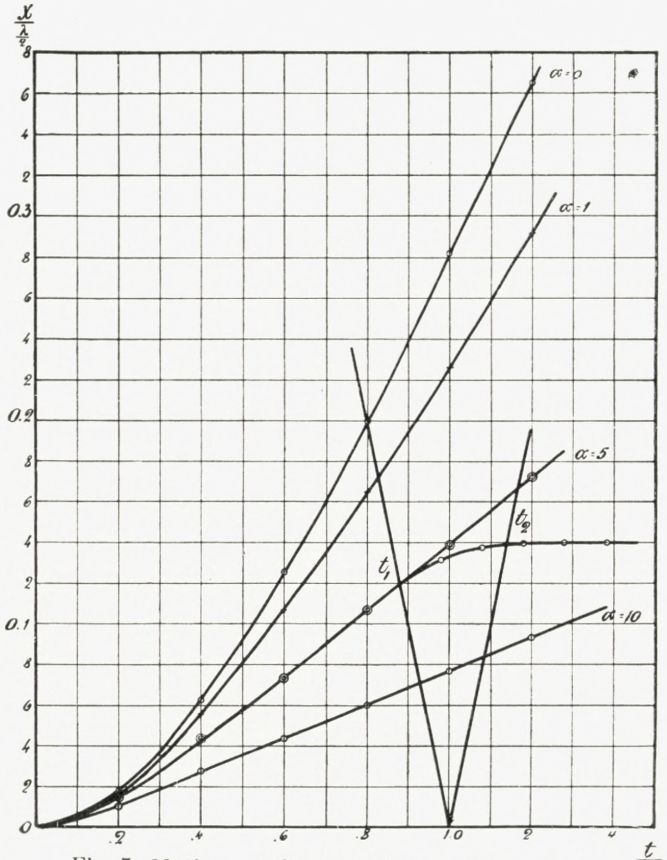


Fig. 7. Motion of the Translatory Vibrator.

first phase has been reproduced in fig. 7 corresponding to a series of values of α. It has been assumed that the length of the jet-pieces is $\frac{\lambda}{2}$ and that $\gamma = 1$. The straight line which determines the end of the first phase is, according to fig. 6a, given by

$$1 - \frac{x_1}{\lambda/2} = \frac{t_1}{T/2}. \tag{17}$$

Furthermore the second phase corresponding to $\alpha = 5$ is indicated. It is seen that the velocity obtained by D during the first phase is lost very soon due to the comparatively heavy damping. The velocity is however not completely reduced to naught at the moment t_2 which is determined by the point of intersection between the curve and a straight line

$$\frac{x_2}{\lambda/2} = \frac{t_2}{T/2} - 0.120. \tag{18}$$

After this the action of J_2 will turn the velocity and nearly, but only nearly, carry D back to the starting-position. From what has been set forth it may already be concluded that the motion will consist of a series of vibrations displaced laterally with regard to the starting-position. The lateral displacement is of course due to the first impulse giving D a downward deviation which cannot be compensated by the following impulses.

5. The Jet-Chain See-Saw.

We shall now consider a jet hitting one end of a balance or see-saw with the moment of inertia J, fig. 8. The jet has the velocity v and the mass m per cm. It meets the see-saw at a moment at which the latter has an angular velocity $\frac{d\theta}{dt}$ and is deflected θ from the normal position perpendicular to the jet. The velocity of the hitting point is consequently $v' = \frac{a}{\cos\theta} \cdot \frac{d\theta}{dt}$. During the time-interval dt the bar is hit by the mass $mdt\,(v - v' \cos\theta)$ and the relative velocity perpendicular to the bar,

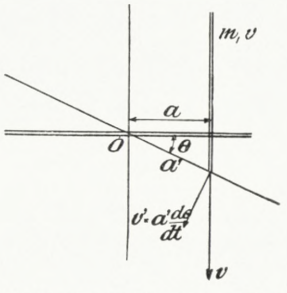


Fig. 8. Jet hitting on End of a See-Saw.

thus $(v \cos \theta - v')$, is destroyed. This means that the bar is acted on by a perpendicular force

$$F = m(v - v' \cos \theta)\ (v \cos \theta - v') \tag{1}$$

and by a turning moment

$$M = F \frac{a}{\cos \theta} = \frac{ma}{\cos^2 \theta}\left(v - a\frac{d\theta}{dt}\right)\left(v \cos^2 \theta - a\frac{d\theta}{dt}\right). \tag{2}$$

We shall assume θ always to be small enough to justify us in putting $\cos^2 \theta = 1$. We then simply have

$$M = ma\left(v - a\frac{d\theta}{dt}\right)^2 \tag{3}$$

or if $a\frac{d\theta}{dt}$ is small compared to v

$$M = mav^2\left(1 - 2\frac{a}{v} \cdot \frac{d\theta}{dt}\right). \tag{4}$$

Obviously the problem of the motion of the bar is now just the same as that of the motion of the disk above. Thus if the see-saw is acted on by a damping moment $-p\frac{d\theta}{dt}$ and by a directive moment $-h\theta$, the differential equation of its motion is

$$I\frac{d^2\theta}{dt^2} + (p + 2ma^2v) \cdot \frac{d\theta}{dt} + (h\theta - mav^2) = 0. \tag{5}$$

Replacing here I by m_0, θ by x, a by 1 and k by h we have come back to equation (21) on pg. 16.

We may now study the motion of the see-saw when the latter is alternately hit by the jet-pieces $J_1 J_2 J_3$ of the two jet-chains in fig. 9. Just as in the motion considered above we have to build up the solution of the problem from phase to phase. If we assume h to be zero, we might simply use the equations from the problem above intro-

ducing θ instead of x, I instead of m_0 and so on. In the following examples we shall, however, also put $p = 0$ and then go back to the exact formulae based on (3). These formulae have in part been developed above on p. 13—14. A review of them corresponding to the first five phases is given in tab. I, the indications of which refer to fig. 10. The figures of the latter represent the same phases.

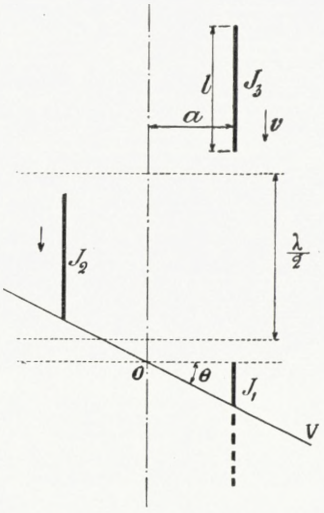


Fig. 9. See-Saw hit by two Jet-Chains.

By means of Tab. I in connection with fig. 10 we may study the motion in the case of $m = 1.70$ g/cm (diameter of jet 4 mm), $v = 600$ cm/sec, $l = 5$ cm, $\frac{\lambda}{2} = 6$ cm, $a = 3$ cm, $I = 460$ g/cm^2. With these constants $\frac{ma^2}{I} \cdot \frac{\lambda}{2} = 0.2$, and consequently the approximative formulae in tab. I may be applied. The result is reproduced in fig. 11 *A* where $\frac{T}{2} = \frac{\lambda/2}{v}$. As will be seen, the time elapsing from J_1 meets the bar to J_3 collides with it at the moment t_4 is only slightly greater than a period T namely 1.06 T. But at the said moment the bar still possesses most of the positive deflection obtained. The period ending with only a very small negative angular velocity, it is obvious that the succeeding part of the curve must nearly be identical with the part already drawn. Furthermore in fig. 11 *B* a curve is drawn, which shows what the motion would be if we simply neglected the velocity of the see-saw $a\frac{d\theta}{dt}$, thus the damping force due to the jet itself. The motion is then represented by

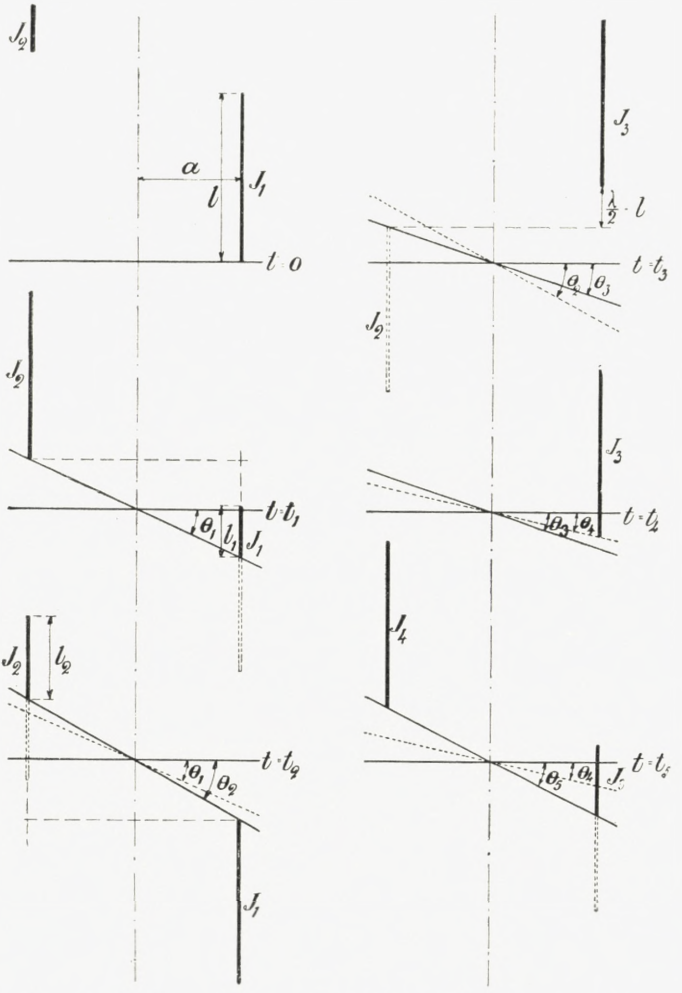


Fig. 10. Various Phases of the Motion of the See-Saw.

(6) $$I\frac{d^2\theta}{dt^2} = ma v^2$$

thus by

(7) $$\frac{d\theta}{dt} = \frac{ma v^2}{I} t + z_0$$

(8) $$\theta = \frac{1}{2}\frac{ma v^2}{I} t^2 + z_0 t + \theta_0$$

θ_0 and z_0 being the values of θ and $\frac{d\theta}{dt}$ at the moment $t = 0$. Obviously the motion has the same general character

as the actual motion but the deflections are essentially larger, showing the great damping effect of the jet.

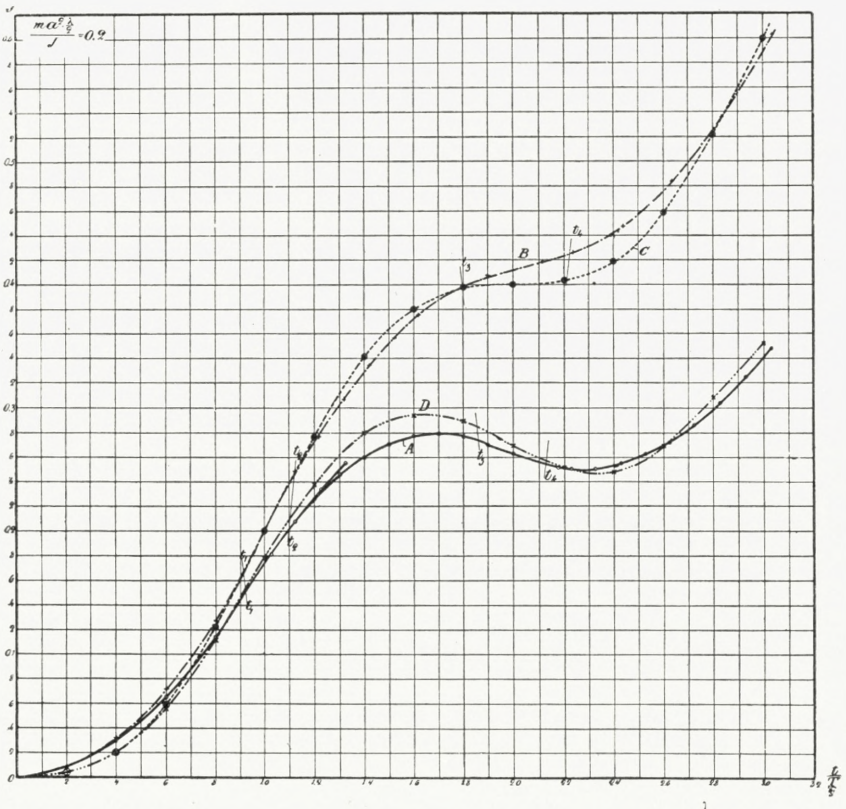


Fig. 11. Graphical Representation of the Motion for $\frac{ma^2\frac{\lambda}{2}}{I} = 0.2$.

Finally in fig. 11 *C* the motion of the see-saw when acted on by a purely periodical moment

$$M = mv^2 a_0 \sin \omega t, \left(\omega = \frac{2\pi}{T}\right) \tag{9}$$

is represented. It has been assumed that $a_0 = \frac{\pi}{2} a$, a being the arm in fig. 9. The motion is thus given by

$$I \frac{d^2\theta}{dt^2} = mv^2 a_0 \sin \omega t \tag{10}$$

Tabel I.

Phase	θ Complete Expressions
(1)	$\theta = \frac{vt}{a} - \frac{I}{ma^3} \log \text{nat} \left(1 + \frac{ma^2 \cdot vt}{I}\right)$
(2)	$\theta = \theta_1 + z_1 \frac{I}{4\,ma^2 \cdot v} \left(1 - e^{-\frac{4\,ma^2 \cdot vt}{I}}\right)$
(3)	$\theta = \theta_2 - \frac{vt}{a} + \frac{I}{ma^3} \log \text{nat} \left(1 + \frac{ma^3}{I}\left(\frac{v}{a} + z_2\right) \cdot t\right)$
(4)	$\theta = \theta_3 + z_3 t$
(5)	$\theta = \theta_4 + \frac{vt}{a} - \frac{I}{ma^3} \log \text{nat} \left(1 + \frac{ma^3}{I}\left(\frac{v}{a} - z_4\right) \cdot t\right)$
	θ Approximate Expressions
(1)	$\theta = \frac{1}{2} \frac{ma^2 \lambda/2}{I} \cdot \frac{\lambda/2}{a} \cdot \left(\frac{t}{T/2}\right)^2 \left(1 - \frac{2}{3} \frac{ma^2 \lambda/2}{I} \left(\frac{t}{T/2}\right)\right)$
(2)	$\theta = \theta_1 + z_1 t \left(1 - \frac{1}{2} \frac{4\,ma^2 \lambda/2}{I} \cdot \left(\frac{t}{T/2}\right)\right)$
(3)	$\theta = \theta_2 + z_2 t - \frac{1}{2} \frac{ma^3}{I} \left(\frac{v}{a} + z_2\right)^2 t^2 \left(1 - \frac{2}{3} \frac{ma^3}{I} \left(\frac{v}{a} + z_2\right) t\right)$
(4)	$\theta = \theta_3 + z_3 t$
(5)	$\theta = \theta_4 + z_4 t + \frac{1}{2} \frac{ma^3}{I} \left(\frac{v}{a} - z_4\right)^2 t^2 \left(1 - \frac{2}{3} \frac{ma^3}{I} \left(\frac{v}{a} - z_4\right) t\right)$
	$\frac{d\theta}{dt}$
(1)	$\frac{d\theta}{dt} = \frac{v}{a} \cdot \frac{\frac{ma^2 \lambda/2}{I} \left(\frac{t}{T/2}\right)}{1 + \frac{ma^2 \lambda/2}{I} \left(\frac{t}{T/2}\right)}$
(2)	$\frac{d\theta}{dt} = z_1 \cdot e^{-\frac{4\,ma^2 \cdot \lambda/2}{I} \cdot \frac{t}{T/2}} = z_1 \left(1 - \frac{4\,ma^2 \lambda/2}{I} \cdot \left(\frac{t}{T/2}\right)\right)$
(3)	$\frac{d\theta}{dt} = -\frac{v}{a} + \left(\frac{v}{a} + z_2\right) \cdot \frac{1}{1 + \frac{ma^3}{I}\left(\frac{v}{a} + z_2\right) t}$
(4)	$\frac{d\theta}{dt} = z_3$
(5)	$\frac{d\theta}{dt} = \frac{v}{a} - \left(\frac{v}{a} - z_4\right) \frac{1}{1 + \frac{ma^3}{I}\left(\frac{v}{a} - z_4\right) t}$

Tabel I.

Phase	$tg\,\theta$	l
(1)	$tg\,\theta_1 = \left(\frac{\lambda}{2} - vt_1\right) \cdot \frac{1}{a}$	$l_1 = 2a\,tg\,\theta_1 + l - \frac{\lambda}{2}$
(2)	$tg\,\theta_2 = \left(vt_2 + \frac{\lambda}{2} - l\right) \cdot \frac{1}{a} - tg\,\theta_1$	$l_2 = \frac{\lambda}{2} - 2a\,tg\,\theta_2$
(3)	$tg\,\theta_3 = \left(\frac{\lambda}{2} - vt_3\right) \cdot \frac{1}{a} - tg\,\theta_2$	
(4)	$tg\,\theta_4 = \left(vt_4 - \left(\frac{\lambda}{2} - l\right)\right) \cdot \frac{1}{a} - tg\,\theta_3$	

the integral of which is

$$\theta = \frac{1}{2}\frac{ma^2\lambda/2}{I} \cdot \frac{\lambda/2}{a}\left(\frac{t}{T/2} - \frac{1}{\pi}\sin\left(\pi\frac{t}{T/2}\right)\right). \tag{11}$$

As will be seen, the *C*-curve nearly coincides with the *B*-curve. From this we conclude that we might in the actual problem get a similarly good approximation by identifying the action of the two jet-chains with the action of a moment (9) combined with a damping

$$p = 2ma^2v. \tag{12}$$

The equation of the motion would then be

$$I\frac{d^2\theta}{dt^2} + 2ma^2v \cdot \frac{d\theta}{dt} = mv^2a_0 \sin\omega t = M_0 \sin\omega t. \tag{13}$$

The solution of this equation is

$$\left\{\begin{array}{l} \theta = \dfrac{M_0}{\omega\sqrt{(I\omega)^2 + p^2}}\left[\sin\varphi + \dfrac{I\omega}{p}\cos\varphi\left(1 - e^{-\frac{p}{I\omega}\cdot 2\pi\cdot\frac{t}{T}}\right)\right. \\ \qquad\qquad \left. - \sin\left(2\pi\dfrac{t}{T} + \varphi\right)\right] \end{array}\right. \tag{14}$$

where $tg\,\varphi = \dfrac{p}{I\omega}$.

By means of this formula the curve D was computed. It shows a practically good agreement with A. Thus our conclusion is justified for the case considered. We shall preliminarily — as a hypothesis — assume that what has been found true for the first transient part of the motion will also hold good for the final stationary motion and that the motion of the see-saw vibrator may on the whole in most cases and also when an external damping p and a directive moment h is acting, be solved as a continuous problem by introducing the fictive moment (9) and the fictive damping (12). The problem has in this way been reduced to the ordinary problem of vibrations under the influence of a harmonic external force or moment. It should be noticed that the a_0 introduced in (9) is chosen in such a way that the actual arm a is the mean value of $a_0 \sin \omega t \cdot \left(a = a_0 \cdot \frac{2}{\pi}\right)$.

In the example above the equation (14) becomes

$$\theta = 0.0630\left[7.92 - 7.79\, e^{-0.798 \cdot \frac{t}{T}} + \sin\left(2\pi \frac{t}{T} + 7^0\ 15'\right)\right].$$

In order to put our hypothesis to further test a new and rather extreme case was considered, namely

$$m = 1.70 \text{ g}, \quad v = 600 \text{ cm/sec}, \quad l = 6 \text{ cm}, \quad \frac{\lambda}{2} = 6 \text{ cm},$$
$$a = 3 \text{ cm}, \quad I = 18.36 \text{ g/cm}^2$$

thus a much lighter system, $\frac{ma^2\lambda/2}{I}$ being 5 against 0.2 in the former example. This change implies that the approximate formulae in tab. I can no longer be used but recourse must be had to the original formulae. It furthermore involves that the moments limiting the various phases cannot be found as the abscissae of the points of intersection

between the θ-curve and certain straight lines. It is necessary to replace the θ-curve by the corresponding curve for $tg\theta$ in the way indicated in fig. 12 by the dotted curve-branches. It appears from the latter figure, in which the motion is represented by the A-curve that the damping due to the jets very soon after the lapse of the first phase checks the velocity and reduces it to naught. During the

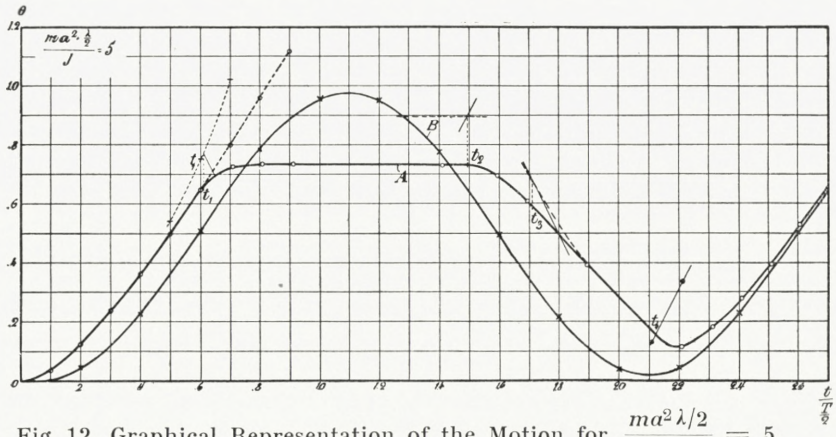


Fig. 12. Graphical Representation of the Motion for $\frac{ma^2 \lambda/2}{I} = 5$.

rest of the second phase there is balance between the forces with which the two jet-pieces act on the see-saw. The third phase is very short but the jet-piece J_2 is nevertheless, during this phase, able to communicate a considerable velocity to the see-saw. With this velocity the latter moves on in the following fourth phase during which no jet-pieces act on the see-saw etc.

Applying now our hypothesis indicated above to the case of fig. 12, we find that the equation picturing the motion should be

$$\theta = 0.477 \cdot \left[1.048 - 0.094 \cdot e^{-20.1 \frac{t}{T}} - \sin\left(2\pi \frac{t}{T} + 72^0\, 36' \right) \right].$$

This relation is represented graphically in fig. 12 B. Obviously

the discrepancy between the two curves is now much more prominent than in the former case. The general character of the two curves A and B is, however, in some measure the same. We shall therefore, notwithstanding the divergences in such extreme cases as that just considered, assume that a fairly good approximation to the actual motion may generally be obtained by our method of substitution. We shall see in a following chapter that if the see-saw is hit by a jet-wave of sine-shape like that indicated in fig. 13a and if this wave is produced by a jet of velocity v and mass per cm m then the moment acting on the see-saw will just be

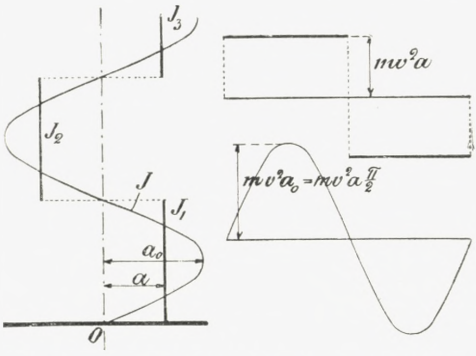


Fig. 13a—b. Nature of the Substitution.

(15) $M = mv^2 a_0 \sin \omega t$

provided the bar is kept in its normal position perpendicular to the axis of the wave. Under the same supposition the moment originating from the jet-chains $J_1 J_3 \ldots J_2 J_4 \ldots$ will be that indicated in the uppermost figure in fig. 13b. Our substitution is thus to the effect that we replace the jet-chain with the sine-wave when considering the motive moment, while we keep the jet-chain when considering the damping moment.

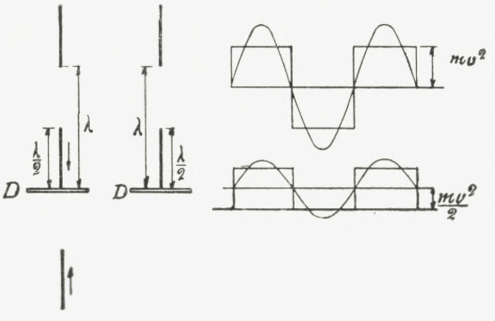


Fig. 14a—b. Substitution in Case of Translatory Vibrators.

Returning now for a moment to the jet-chain vibrator of the translatory type, there can be but little doubt that a substitution similar to that above may be applied in a good many cases. Thus with the twin-jet vibrator in fig. 14a the disk D is, if kept in its zero position, acted on by a motive force like that represented in fig. 14a. We may probably substitute for this a harmonic force

$$F = mv^2 \cdot \frac{\pi}{2} \sin \omega t \tag{16}$$

combined with a damping force $2mv\frac{dx}{dt}$. And in the case fig. 14b where the motive force may be considered as consisting of a constant force $\frac{mv^2}{2}$ and a rectangular alternating force of amplitude $\frac{mv^2}{2}$, the latter may probably be replaced by

$$F = \frac{mv^2}{2} \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \sin \omega t . \tag{17}$$

6. General Formulae of Motion of an oscillatory System.

Having reduced the problem of motion under the action of a jet-chain or a twin-jet-chain to the problem of an oscillatory system acted on by a simple harmonic force or moment, it seems appropriate to review the formulae governing the motion in the latter case.

Accordingly we consider the well known equation

$$I\frac{d^2\theta}{dt} + p\frac{d\theta}{dt} + h\theta = M_0 \sin \omega t. \tag{1}$$

If (2) $$p^2 < 4Ih ,$$

the complete solution is

$$\left\{ \begin{aligned} \theta = e^{-\frac{p}{2I}t} & \left[a_1 \sin \frac{\sqrt{4Ih - p^2}}{2I} t + a_2 \cos \frac{\sqrt{4Ih - p^2}}{2I} t \right] \\ & + \frac{M_0}{\sqrt{(h - I\omega^2)^2 + (p\omega)^2}} \sin (\omega t + \varphi) \end{aligned} \right. \tag{3}$$

where

$$tg\,\varphi = -\frac{p\omega}{h - I\omega^2} \tag{4}$$

and where a_1 and a_2 are constants to be determined by the values of θ and $\frac{d\theta}{dt}$ at a given moment say $t = 0$. We shall, however

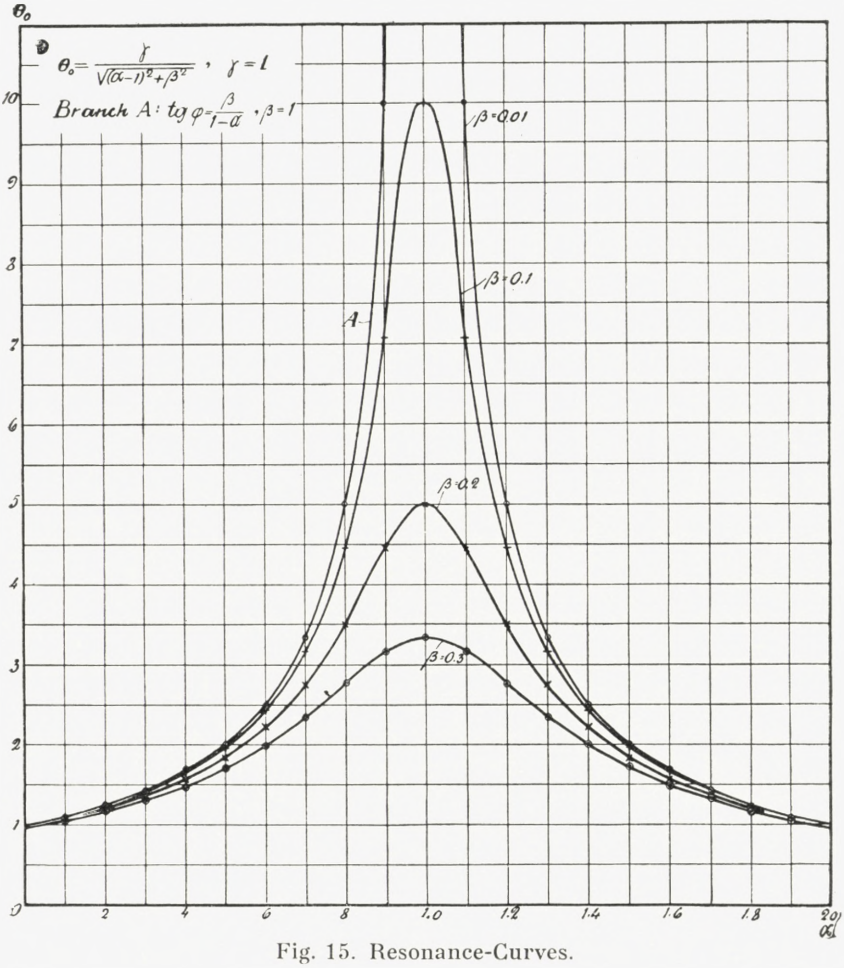


Fig. 15. Resonance-Curves.

here confine ourselves to the stationary part of the motion represented by the last term of (3) and characterized by the condition (2). Introducing the parameters

$$h = \alpha I\omega^2, \tag{5}$$

$$p\omega = \beta I\omega^2, \tag{6}$$

$$M_0 = \gamma \cdot I\omega^2 \tag{7}$$

we may write the expression for the amplitude θ_0

$$\theta_0 = \frac{\gamma}{\sqrt{(\alpha-1)^2+\beta^2}} \tag{8}$$

and

$$tg\,\varphi = \frac{\beta}{1-\alpha}. \tag{9}$$

In fig. 15 the function (8) has been drawn for $\gamma = 1$ and for four values of β, furthermore for the interval of α from $0-2$ which thus includes the case of resonance $\alpha = 1$. By means of the set of curves the absolute value of θ_0 may be determined for any case within the α — and β — intervals considered. One only has to multiply the value of θ_0 taken from the set by the γ-value corresponding to the case in question. The branch A very nearly determines $tg\,\varphi$ corresponding to $\beta = 1$ and so the value of $tg\,\varphi$ for any value of β. Of considerable interest is the question about the change of amplitude due to a change of frequency. In order to find the relation we shall have to differentiate the expression

$$\theta_0 = \frac{M_0}{\sqrt{(h-I\omega^2)^2+(p\omega)^2}} \tag{10}$$

with regard to ω. The result may be written.

$$\frac{\Delta\theta_0}{\theta_0} = \frac{2(\alpha-1)+\beta^2}{(\alpha-1)^2+\beta^2}\cdot\frac{\Delta\omega}{\omega}. \tag{11}$$

In fig. 16 $\frac{\Delta\theta_0}{\theta_0}\Big/\frac{\Delta\omega}{\omega}$ is represented in its relation to α and β. For instance we find from the curves that the ratio has the value -2.8 corresponding to $\alpha = 0.3$, $\beta = 0.1$. Thus an increase of 1 per cent of the frequency gives rise to a drop 2.8 per cent in the amplitude. The larger the damping the more independent of the frequency is the amplitude. — Almost as important is the relation between $\Delta\, tg\,\varphi$ and $\Delta\omega$. It is determined by differentiating

$$tg\,\varphi = -\frac{p\omega}{h-I\omega^2} \tag{12}$$

and is found to be

$$\Delta\, tg\,\varphi = -\frac{\beta}{1-\alpha}\cdot\frac{1+\alpha}{1-\alpha}\cdot\frac{\Delta\omega}{\omega}. \tag{13}$$

The dotted curve in fig. 16 represents $\Delta\, tg\,\varphi\Big/\frac{\Delta\omega}{\omega}$ corresponding to $\beta = 1$. If for instance $\alpha = 0.3$, $\beta = 0.1$ an increase of 1 per cent in ω will cause a decrease of $tg\,\varphi$ equal to $0.1\cdot 2.7\cdot\frac{1}{100} = 0.0027$ while $tg\,\varphi$ itself is seen from fig. 15 to be 0.144.

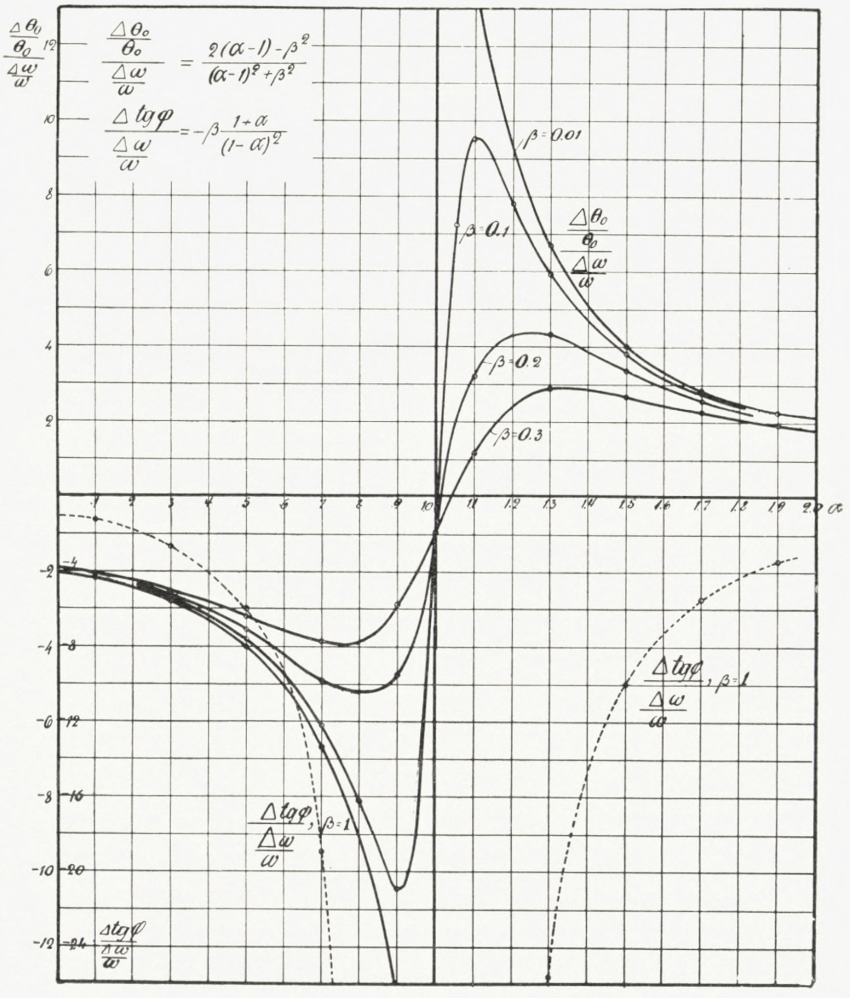


Fig. 16. Curves representing $\frac{\Delta\theta_0}{\theta_0} \Big/ \frac{\Delta\omega}{\omega}$, $\Delta tg\varphi \Big/ \frac{\Delta\omega}{\omega}$.

7. Some special Relations characteristic to the Jet-Chain See-Saw.

Returning to the special case of the see-saw we shall assume the latter, fig. 13a, to be acted on by a directive moment $h\theta$ and by a frictional moment $-p_0\frac{d\theta}{dt}$. Its differential equation then is

$$(1) \qquad I\frac{d^2\theta}{dt^2}+(p_0+2\,ma^2\,v)\,\frac{d\theta}{dt}+h\theta = mv^2\,a\,\frac{\pi}{2}\sin\,\omega t$$

and its motion, when it has become stationary, will be expressed by

$$(2) \qquad \left\{\begin{array}{c}\theta = \dfrac{mv^2\,a\,\dfrac{\pi}{2}}{\sqrt{(h-I\omega^2)^2+(p+2\,ma^2\,v)^2\,\omega^2}}\sin\,(\omega t+\varphi)\\ = \theta_0\,\sin\,(\omega t+\varphi)\end{array}\right.$$

where

$$tg\,\varphi = -\frac{(p+2\,ma^2\,v)\cdot\omega}{h-I\omega^2}.$$

We shall in particular examine the amplitude and may by reason of the comparatively large effect of the damping due to the jet itself neglect the external damping. Then

$$(3)\quad \theta_0 = \frac{mv^2\,a\cdot\dfrac{\pi}{2}}{\sqrt{(h-I\omega^2)^2+4\,m^2\,a^4\,v^2\,\omega^2}} = \frac{\pi}{2}\cdot\frac{v}{\sqrt{\dfrac{A^2}{(mva)^2}+(2\,a\,\omega)^2}}.$$

From this expression, in which $A = h-I\omega^2$, it is seen that with a given oscillatory system the amplitude θ_0 will vary practically proportional to v when this latter quantity is raised above a certain limit. Furthermore, that with an increase of m, θ_0 approaches a definite limit, namely

$$(4) \qquad \theta_{0,m} = \frac{1}{8}\,\frac{vT}{a} = \frac{1}{8}\,\frac{\lambda}{a}$$

and that finally there may be a certain value of a, which makes θ_0 maximum. This value is in the ordinary way found to be determined by

$$(5) \qquad a_m = \frac{\sqrt{A}}{\sqrt{2\,\omega\,mv}}.$$

We may introduce the natural cyclic frequency ω' of

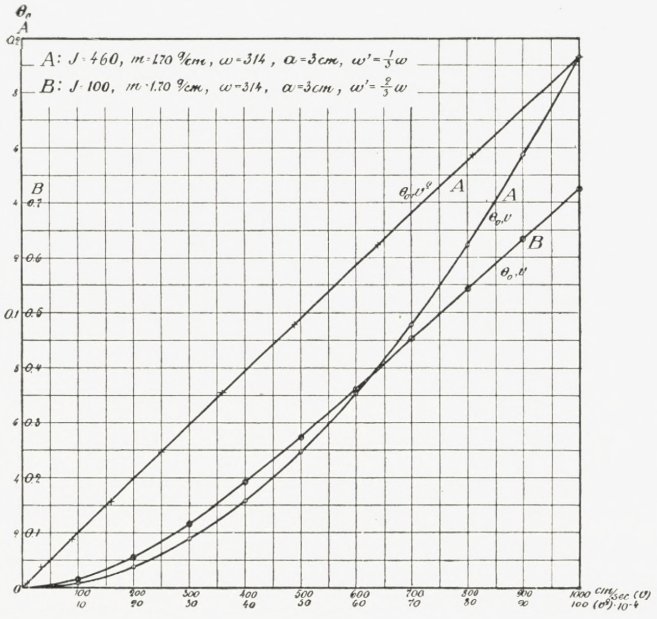


Fig. 17. $\theta_0 - v$, $\theta_0 - v^2$-Curves.

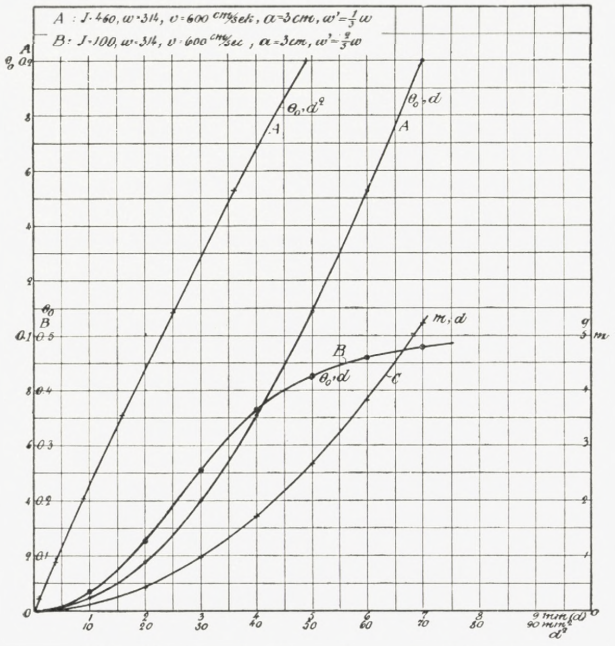


Fig. 18. $\theta_0 - d$, $\theta_0 - d^2$, $m - d$-Curves.

the oscillatory system. This quantity is determined by $\sqrt{\frac{h}{I}}$. We may thus write

$$a_m = \sqrt{I} \cdot \frac{\sqrt{(\omega'^2 - \omega^2)}}{\sqrt{2\,\omega\, m v}}. \tag{6}$$

We may finally write (3) as

$$\theta_0 = \frac{\pi}{2\,\omega} \cdot \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{I\omega}{m v^2 a}\right)^2 \left(\left(\frac{\omega'}{\omega}\right)^2 - 1\right)^2 + \left(\frac{2\,a}{v}\right)^2}}. \tag{7}$$

If we introduce here the value (6) for a we find the maximum of θ_0

$$\theta_{0,m} = \frac{\pi}{2\,\omega} \cdot \frac{1}{\sqrt{\frac{4\,I\omega}{m v^3}\left[\left(\frac{\omega'}{\omega}\right)^2 - 1\right]}} \tag{8}$$

where the numerical value of the quantity $\left[\left(\frac{\omega'}{\omega}\right)^2 - 1\right]$ is to be used. From (7) we see that if $\omega' = \omega$, i. e. if there be resonance,

$$\theta_{0,m} = \frac{\pi}{2\,\omega} \cdot \frac{v}{2\,a} = \frac{1}{8} \cdot \frac{\lambda}{a}. \tag{9}$$

We thus get the same value of the amplitude as that to which the latter approaches when m- or v-increases beyond all measure, and what is highly interesting, a value quite independent of all parameters except λ and a.

In order to illustrate the conditions indicated above, curves for the variation of the amplitude θ_0 with v, m and a were calculated. They are reproduced in fig. 17—19 and as will be seen correspond to two rather different systems, one heavy with a frequency only $\frac{1}{3}$ of that of the turning moment acting on the system, and another comparatively light and with a natural frequency equal to

$\frac{2}{3}$ of ω. In the first case θ_0 is nearly proportional to v^2, m and to a. In the latter case the damping member $\left(\frac{2a}{v}\right)^2$ in (7) plays a considerable part and we therefore see that the

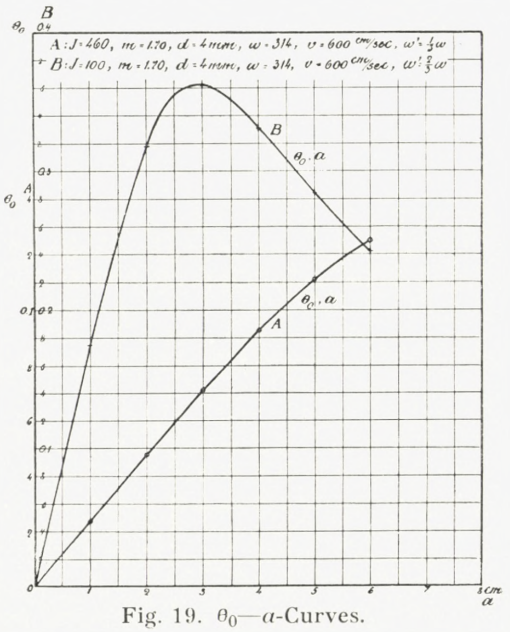


Fig. 19. θ_0—a-Curves.

θ_0—v-curve for greater values of v approaches a straight line, while the θ_0—d- and so the θ_0—m-curve approaches the constant value 0.5 and the θ—a-curve exhibits a very pronounced maximum.

II.

The Jet-Wave-Vibrator.

1. The Vibrator with a Jet-Wave of constant Amplitude.

We will consider the motion of a balance or see-saw B, fig. 20, hit by a jet-wave J of constant amplitude a_0. We assume the axis of the wave to pass through that of the balance 0 and to be perpendicular to the latter. We shall first derive an expression for the moment with which the jet-wave acts on the see-saw, when the same is kept in its normal position perpendicular to the axis of the wave.

The particle ds of the wave contains the same mass of liquid as the element dx of the jet from which the wave is made, dx being the projection of ds on the axis of the wave. The mass referred to is thus $m \cdot dx$ if m denotes the mass per cm of the original jet. It moves down against the bar of the see-saw with the velocity v of the original jet, carrying with it the momentum $mv\,dx$. In the course of the time $\frac{dx}{v}$ all the momentum perpendicular to B is destroyed. It means that the bar is acted on by a force

$$F = \frac{mv \cdot dx}{(dx/v)} = mv^2. \tag{1}$$

The corresponding turning moment is

$$M = mv^2 a. \tag{2}$$

Now a varies with time according to

$$a = a_0 \sin \frac{2\pi}{T} t = a_0 \sin \omega t. \tag{3}$$

Thus

$$M = mv^2 a_0 \sin \omega t. \tag{4}$$

We will now suppose that the bar is kept in a position forming the angle θ with the normal position. Again the component of the momentum perpendicular to the deflected bar is destroyed during the collision, thus $mv \cos \theta \cdot dx$. But the time required for the destruction now greatly depends on the element, as will be seen from fig. 20a. The element ds will not have "passed" the bar completely until the moment when a reaches b. It means that the collision takes the time

$$dt = \frac{dx - dy \cdot tg\,\theta}{v} = \left(1 - tg\,\theta \frac{dy}{dx}\right) \cdot \frac{dx}{v}. \tag{5}$$

The force perpendicular to the bar thus becomes

$$F_n = mv^2 \cdot \cos \theta \cdot \frac{1}{1 - tg\,\theta \cdot \frac{dy}{dx}}. \tag{6}$$

Now the equation of the jet-wave at a given moment t may be written

$$y = a_0 \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda}\right) \tag{7}$$

from which

$$\frac{dy}{dx} = -a_0 \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda}\right) = -\frac{2\pi}{\lambda} \cdot \sqrt{a_0^2 - y^2}. \tag{8}$$

Introducing this in (6) we get

$$F_n = mv^2 \cos \theta \cdot \frac{1}{1 + \frac{2\pi}{\lambda} tg\,\theta \cdot \sqrt{a_0^2 - y^2}}. \tag{9}$$

Now the turning moment M is $F_n \cdot a' = F_n\, y/\cos\theta$, thus

$$M = mv^2\lambda \cdot \frac{y/\lambda}{1+\frac{2\pi}{\lambda} tg\,\theta \sqrt{a_0^2 - y^2}}. \tag{10}$$

Finally we may take the zero-point of the system of co-

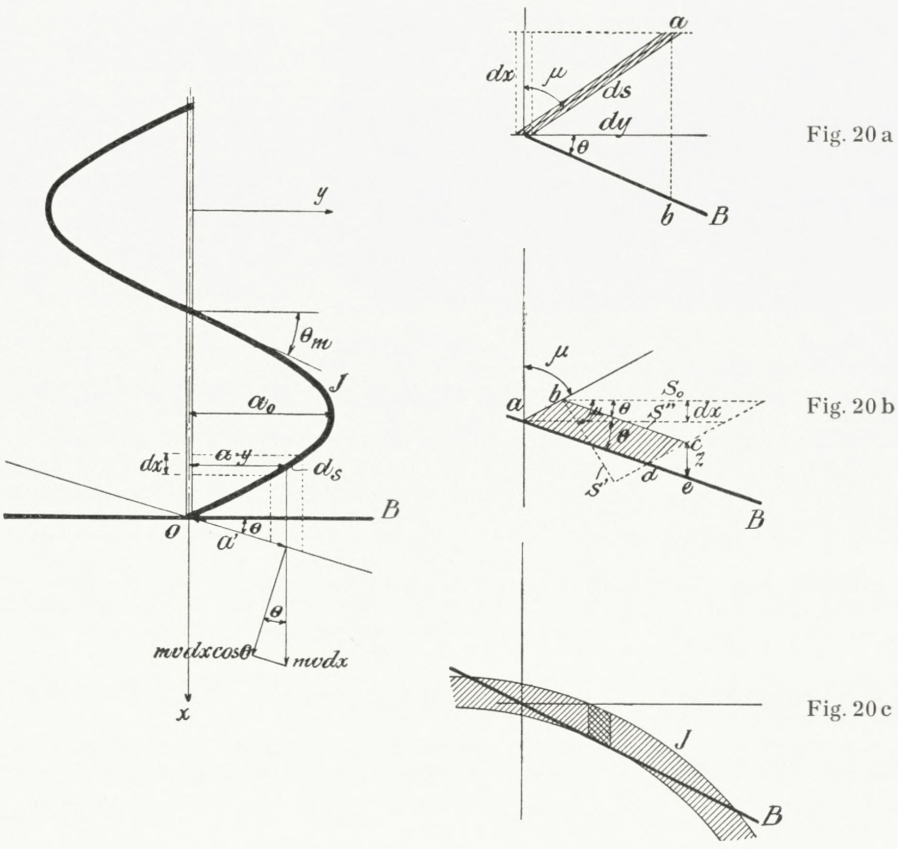


Fig. 20 a

Fig. 20 b

Fig. 20 c

Fig. 20. See-saw hit by a Jet-Wave of constant Amplitude.

ordinates to coincide with O, fig. 20. Then $x = y\,tg\,\theta$ and from (7) we get

$$y = a_0 \sin 2\pi\left(\frac{t}{T} - y\,\frac{tg\,\theta}{\lambda}\right). \tag{11}$$

If we want to express M as a function of the time t, we must solve (11) with regard to y and afterward introduce the

result in (10). The practical way to produce a picture of the relation between M and t is first to calculate, by means of (11), t corresponding to a number of values of y. The result may be represented in the shape of a curve showing $\frac{y}{a_0}$ as a function of $\frac{t}{T_1}$. Furthermore a curve must be pro-

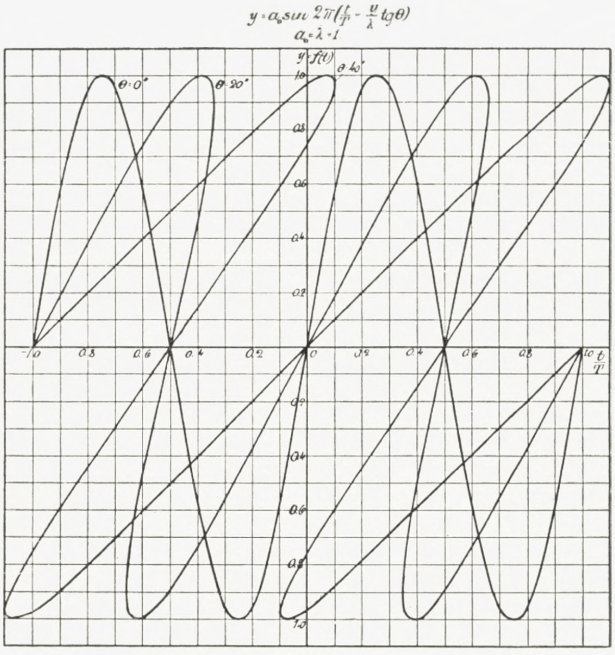


Fig. 21. Curves representing $y = a_0 \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{y}{\lambda} tg\,\theta \right)$.

duced representing M as a function of y, thus the graphical picture of (10). Now combining the two curves, a picture of M as a function of t is easily obtained.

We shall here confine ourselves to illustrating what has been said above by means of the curves in fig. 21, representing the function (11) for three values of θ and for $a_0 = \lambda = 1$. The curve corresponding to $\theta = 0$ is of course the simple sine-curve. The curves for $\theta = 20^\circ$ and $\theta = 40^\circ$ exhibit a number of values of y corresponding to the same

value of t. The explanation is very simple. For if the deflection of the balance B in fig. 20 is sufficiently great i. e. greater than θ_m, then the bar is cut simultaneously in several places by the wave. It may be noticed that θ_m is determined by

$$tg\,\theta_m = \frac{\lambda}{2\pi a_0} \tag{12}$$

or if $\lambda = a_0$, $\theta_m = 9^\circ 3'$.

The expression (6) may be obtained in a somewhat different way as indicated in fig. 20b. The element of the jet-wave is here confined between two planes parallel to the surface of B. The momentum of the element is, with the indications of the figure, $v\varrho S'' z \cos\theta$ (ϱ the density of the liquid). The particle disappears into B in the course of the time $\frac{z}{v}$. Thus the force perpendicular to B is $\varrho S'' v^2 \cos^2\theta$. Now it appears from the figure that $S'' = S'/\cos(\mu - \theta)$ if S' is the area of the normal cut through the wave-element. Furthermore $S' = S_0 \cos\mu$, S_0 being the cross-section of the original jet. Thus

$$\left\{\begin{aligned} F_n &= \varrho S_0 \frac{\cos\mu}{\cos(\mu-\theta)} v^2 \cos^2\theta \\ &= mv^2 \cos\theta \cdot \frac{\cos\theta\cos\mu}{\cos(\mu-\theta)} \\ &= mv^2 \cos\theta \cdot \frac{1}{1 + tg\,\mu\, tg\,\theta} \end{aligned}\right. \tag{13}$$

which expression is identical with (6), $tg\,\mu$ being equal to $-\frac{dy}{dx}$.

It may be remarked that our method of calculating the force and turning moment fails if

$$\frac{dy}{dx} = \cot\theta \tag{14}$$

for in that case the expression (6) gives $F_n = \infty$. The case referred to is that indicated in fig. 20c, i. e. the bar has become a tangent to the wave-element. Of course the force or moment is not infinite. In order to obtain its actual value we only have to employ another method of dividing the wave into elements, thus for instance that indicated by the double hatching. We shall not,

however, bother about the problem, it being practically of very little interest, even though we shall meet with it in some of the examples presented in the following.

In case of the deflection θ being so small that we may put $\cos 2\pi \frac{y\, tg\, \theta}{\lambda} = 1$, the expression (11) may be replaced by

$$y = a_0 \sin 2\pi \frac{t}{T} - a_0 \cdot \frac{2\pi y\, tg\, \theta}{\lambda} \cdot \cos 2\pi \frac{t}{T} \tag{15}$$

from which we find

$$\left\{ \begin{aligned} y &= \frac{a_0 \sin 2\pi \frac{t}{T}}{1 + \frac{2\pi\, tg\, \theta}{\lambda} a_0 \cos 2\pi \frac{t}{T}} \\ &= a_0 \sin 2\pi \frac{t}{T} \left(1 - \frac{2\pi\, tg\, \theta}{\lambda} a_0 \cos 2\pi \frac{t}{T} \right). \end{aligned} \right. \tag{16}$$

Introducing in (10) after having replaced $\sqrt{a_0^2 - y^2}$ by $a_0 \cos \frac{2\pi}{T} t$ we get

$$M = mv^2 a_0 \sin 2\pi \frac{t}{T} \left(1 - 4\pi \frac{a_0}{\lambda} tg\, \theta \cdot \sin \frac{2\pi}{T} t \right). \tag{17}$$

If finally $4\pi \frac{a_0}{\lambda} tg\, \theta$ is small compared to 1

$$M = mv^2 a_0 \sin \frac{2\pi}{T} \cdot t \tag{17}$$

i. e. in the first approximation the moment is independent of θ.

We may now write down the differential equation for the motion of the see-saw in the latter case. In so doing we shall replace v in (17) by the relative velocity v_r which is determined by

$$v_r = v - y \cdot \frac{d\theta}{dt} = v - a_0 \sin \omega t \cdot \frac{d\theta}{dt}. \tag{18}$$

Thus

$$(19)\quad \begin{cases} M = m a_0 \left(v - a_0 \sin \omega t \cdot \dfrac{d\theta}{dt}\right)^2 \cdot \sin \omega t \\ \quad = m v^2 a_0 \sin \omega t - 2 m a_0^2 v \sin^2 \omega t \cdot \dfrac{d\theta}{dt}. \end{cases}$$

And the equation in question becomes

$$(20)\quad I \frac{d^2\theta}{dt^2} + (p + 2 m a_0^2 v \sin^2 \omega t) \frac{d\theta}{dt} + h\theta = m v^2 a_0 \sin \omega t$$

provided the see-saw has the character of an oscillatory system with a moment of inertia I, an external damping $p \dfrac{d\theta}{dt}$ and a directive moment $h\theta$. If $p = 0$ we may write

$$(21)\quad I \frac{d^2\theta}{dt^2} + m a_0^2 v \cdot (1 - \cos 2\omega t) \cdot \frac{d\theta}{dt} + h\theta = m v^2 a_0 \sin \omega t.$$

The coefficient of $\dfrac{d\theta}{dt}$, i. e. the damping-factor, thus varies with time. Its mean value is $m a_0^2 v$. Probably it will prove difficult to solve the complete equations (20) or (21) but it seems likely that we shall obtain a fairly good first approximation by simply neglecting the variations of the damping, i. e. by solving, in the case of $p = 0$, the equation

$$(22)\qquad I \frac{d^2\theta}{dt} + m a_0^2 v \frac{d\theta}{dt} + h\theta = m v^2 a_0 \sin \omega t.$$

The problem has thus been reduced to the ordinary problem of the motion of an oscillatory system under the influence of a harmonic moment.

It is interesting to compare the present system with the oscillatory system acted on by a twin jet-chain. In the latter case we substituted for the jet-chain a jet-wave, the amplitude a_0 of which was $\dfrac{\pi}{2}$ times the arm a on which the chain acted. At the same time we kept the damping factor $2 m a^2 v$, of the jet-chain action. Now, when the

oscillatory system is actually acted on by a jet-wave we keep its motive force, $mv^2 a_0 \sin \omega t$, but replace its damping by the damping of a twin jet-chain, the arm of which is $a = \frac{a_0}{\sqrt{2}}$ $\left(\text{not } a_0 \cdot \frac{2}{\pi}\right.$, which might have been expected and which is not very different from $\left.\frac{a_0}{\sqrt{2}}\right)$. On the whole the problems of the two kinds of motions have been reduced to one. Thus it will not here be necessary to repeat the discussion with respect to the amplitude which has already been given in the treatment of the jet-chain-vibrator.

2. The Turning Moment in the Case of a Jet-Wave of the circular Type.

We shall next consider the see-saw hit by a jet-wave of the circular type i. e. the wave which may be produced by the interaction of a constant magnetic field and an alternating current passed through a conductive liquid-jet. The characteristic property of this wave may be said to be that an element ds, fig. 22, of the wave contains the same mass of liquid as does its circular projection dr of the original jet. The equation of the jet-wave at a given moment t may with polar coordinates r, α be written

$$\sin \alpha = \sin \alpha_0 \sin\left(\omega t - \omega \frac{r}{v}\right). \tag{1}$$

On the basis of similar considerations as in the case of the wave with constant amplitude we derive for the force perpendicular to the deflected bar the expression

$$F_n = mv^2 \cos(\theta + \alpha) \cdot \frac{dr}{dr - dz} \tag{2}$$

$\frac{-dr + dz}{v}$ being the time which it takes for the element ds to "pass" the bar. The turning moment corresponding to F_n is

$$(3) \qquad M = F_n \cdot a' = F_n \cdot a \frac{\cos \alpha}{\cos (\alpha + \theta)} = F_n \cdot \frac{r_0 \sin \alpha}{\cos (\alpha + \theta)}$$

thus

$$(4) \qquad M = mv^2 r_0 \sin \alpha \cdot \frac{dr}{dr - dz}.$$

It is now seen from fig. 22 that

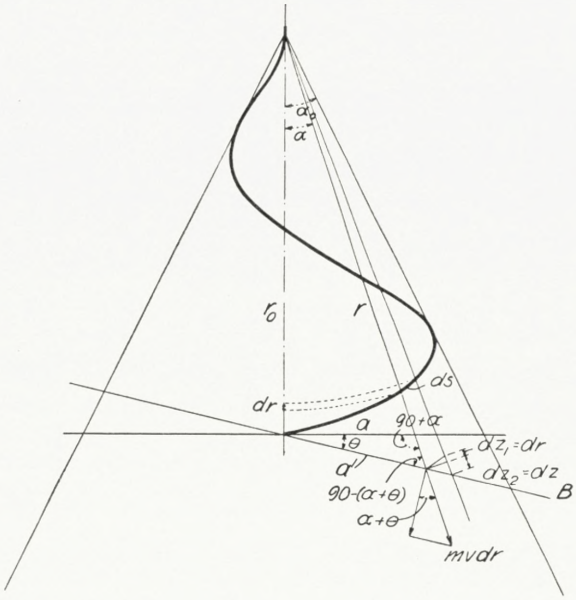


Fig. 22. See-Saw hit by a Jet-Wave of circular Type.

$$(5) \qquad r = r_0 \frac{\cos \theta}{\cos (\alpha + \theta)}$$

from which

$$(6) \qquad \frac{dr}{d\alpha} = \frac{dz}{d\alpha} = r_0 \cos \theta \cdot \frac{\sin (\alpha + \theta)}{\cos^2 (\alpha + \theta)}.$$

Introducing in (4) we get

$$(7) \qquad M = mv^2 r_0 \sin \alpha \cdot \frac{1}{1 + r_0 \frac{\cos \theta \sin (\alpha + \theta)}{\cos^2 (\alpha + \theta)} \cdot \frac{d\alpha}{dr}}.$$

The value of $\frac{d\alpha}{dr}$ is found from (1):

$$(8)\qquad \frac{d\alpha}{dr} = -\frac{\sin\alpha_0 \cos\left(\omega t - \omega\frac{r}{v}\right)}{\cos\alpha}\cdot\frac{\omega}{v} = -\frac{\sqrt{\sin^2\alpha_0 - \sin^2\alpha}}{\cos\alpha}\cdot\frac{\omega}{v}.$$

Thus

$$(9)\qquad M = mv^2 r_0 \sin\alpha \frac{1}{1+2\pi\frac{r_0}{\lambda}\cos\theta\frac{\sin(\alpha+\theta)\sqrt{\sin^2\alpha_0-\sin^2\alpha}}{\cos^2(\alpha+\theta)\cos\alpha}}.$$

If α and θ are both so small that we may put $\cos\alpha$, $\cos\theta$, and $\cos(\alpha+\theta) = 1$ and if $\frac{r_0}{\lambda}\cdot 2\pi$ is not too great, the expression (9) may be written

$$(10)\qquad \begin{cases} M = mv^2 r_0 \sin\alpha_0 \sin\left(\omega t - \omega\frac{r}{v}\right) \\ \cdot\left[1 - \frac{r_0}{\lambda}\cdot 2\pi \sin(\alpha+\theta)\sin\alpha_0\cos\left(\omega t - \omega\frac{r}{v}\right)\right] \\ = mv^2 r_0 \sin\alpha_0 \sin\left(\omega t - \omega\frac{r}{v}\right) \\ \cdot\left[1 - 2\pi\frac{r_0}{\lambda}\sin^2\alpha_0 \sin\left(\omega t - \omega\frac{r}{v}\right)\cos\left(\omega t - \omega\frac{r}{v}\right)\right. \\ \left. -2\pi\frac{r_0}{\lambda}\sin\theta\sin\alpha_0\cos\left(\omega t - \omega\frac{r}{v}\right)\right]. \end{cases}$$

Now, if in the general case we want to find the moment M as a function of the time t, we should first introduce the r taken from (5) in the expression (1), thus obtaining the equation

$$(11)\qquad \sin\alpha = \sin\alpha_0 \sin\left(\omega t - \frac{\omega r_0}{v}\cdot\frac{\cos\theta}{\cos(\alpha+\theta)}\right).$$

The latter equation should then be solved with regard to α and the result introduced in (9). Actually the problem must of course be treated in the manner indicated above. I. e. first we shall ascribe a number of values to α in (11) and find the corresponding values of t, afterwards representing α graphically as a function of t. Next we shall by

means of (9) produce a graph of M as a function of α. Finally, combining the two graphs, we may draw the curve representing the relation between M and t corresponding to the angle θ of the deflection in question.

We shall now illustrate the production of the M—t-curve by an example. We choose the case $\theta = 20^\circ$, $\alpha_0 = 0.5$,

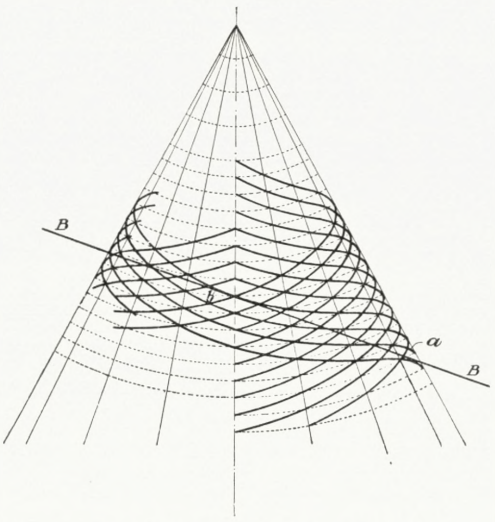


Fig. 23. Jet-Wave in a Series of Positions.

$\frac{r_0}{\lambda} = 1$ from which $\frac{\omega r_0}{v} = 2\pi \frac{r_0}{\lambda} = 2\pi$. In fig. 23 the wave has been drawn in a series of positions. In the picture, the construction of which we shall not here explain [1]), the deflected bar of the see-saw is indicated as $B\ B$. Tab. I first shows the numerical determination of the relation between α and t or rather $\frac{t}{T}$ given by (11). The two solutions of (11)

$$(12)\quad \left\{ 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{\cos\theta}{\cos(\alpha+\theta)}\right) = \begin{cases} \arcsin\left(\frac{\sin\alpha}{\sin\alpha_0}\right) \\ \pi - \arcsin\left(\frac{\sin\alpha}{\sin\alpha_0}\right) \end{cases} \right.$$

[1]) Compare: The Jet-Wave. Vidensk. Selsk. Math.-fys. Medd. IX, 2. p. 35.

obviously correspond to the two intervals $0—\alpha_0$ and $\alpha_0—0$. Tab. I is represented graphically in fig. 24. The curve exhibits up to three values of α corresponding to certain values of t. This will be understood from fig. 23 which shows that the bar with certain positions of the jet-wave

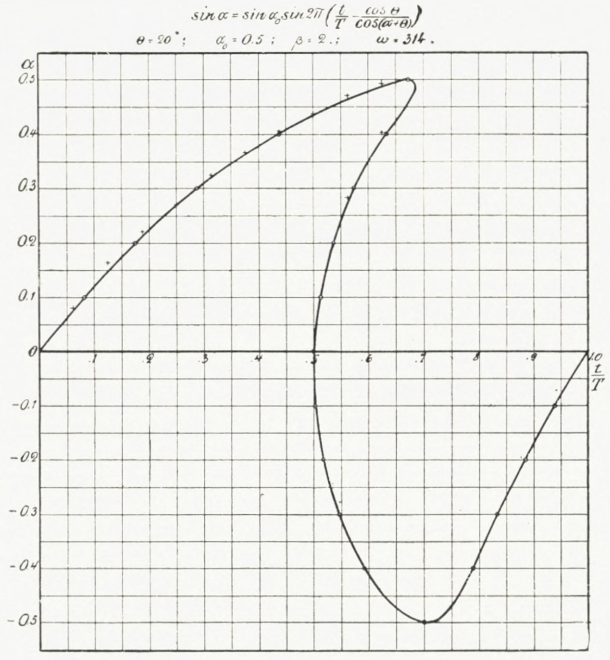


Fig. 24. α—t-Curve, $\alpha_0 = 0{,}5$, $\theta = 20°$, $\frac{r_0}{\lambda} = 1$.

cuts the latter in three points. It may furthermore be noted that the construction in fig. 23 may be used for a direct determination of the curve in fig. 24. The waves drawn correspond to positions equidistant with regard to time. Thus if we draw the radii to the points of intersection between *BB* and the wave-pictures and measure the α's of the radii, we have α as a function of time. In this, not very accurate, way the points in fig. 24 marked by crosses are determined.

The next part of our problem consists in the numerical and graphical determination of the M—α-relation given by (9) and originating from (4). In the calculation a certain account must be kept of the sign of the members in the denominator of (9). The simplest way to do this is probably

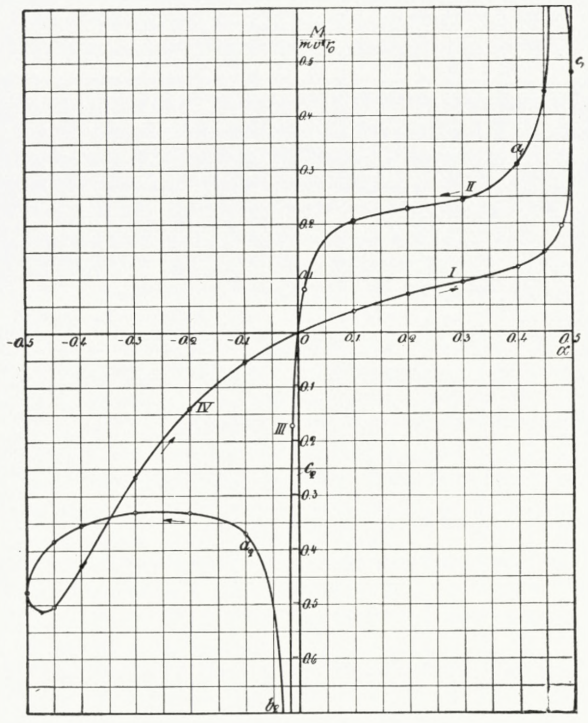


Fig. 25. M—α-Curve, $\alpha_0 = 0.5$, $\theta = 20°$, $\frac{r_0}{\lambda} = 1$.

to inspect a construction like fig. 23. In tab. II some of the results of the numerical determination have been recorded and in fig. 25 the complete M—α-curve is drawn. There is one remarkable thing about the curve, namely that, corresponding to two values of α, it exhibits infinite values of M. In order to understand this we shall again have to inspect fig. 23. From this figure it is seen that, corresponding to two values of α, the jet-wave will touch $B\,B$. (The

points a and b). When this occurs we have seen that our theory of the mechanical force and of the turning moment fails. Thus the two points of the curve in fig. 25 are not to be taken seriously. However, we shall not try to determine the curve-branches by which they ought to be re-

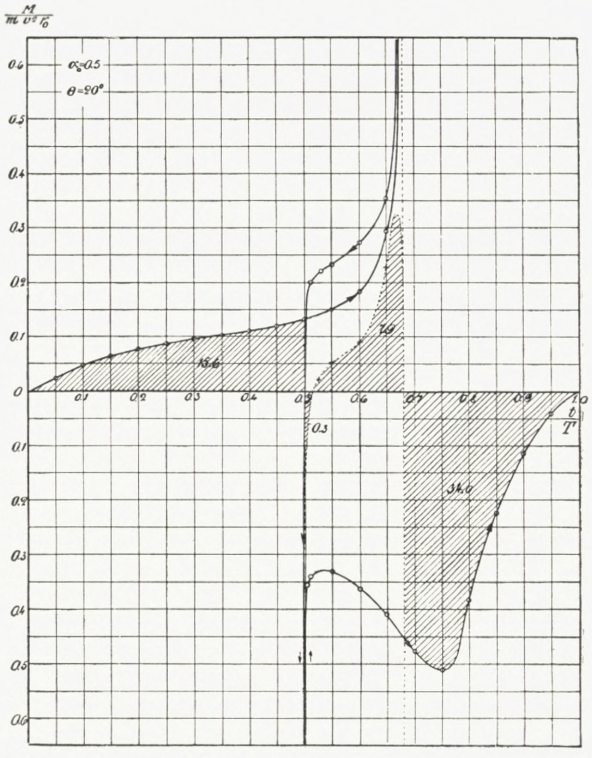


Fig. 26. M—t-Curve, $\alpha_0 = 0.5$, $\theta = 20°$, $\frac{r_0}{\lambda} = 1$.

placed, these singularities playing only a small part in the final result.

This is reproduced in fig. 26, which thus represents M as a function of t. Obviously M may at the same time exhibit up to three values, actually, however, the three values combine to one which is obtained by simply adding the components. This has been done and the re-

Table I.

(1) α	(2) α	(3) $\sin\alpha$	(4) $\frac{\sin\alpha}{\sin\alpha_0}$	(5) $2\pi\left(\frac{t}{T}-\frac{\cos\theta}{\cos(\alpha+\theta)}\right)$	(6)
0	0°	0.0000	0.000	0°	0.000
0.1	5°44′	0.0998	0.208	12° 3′	0.210
0.2	11°27′	0.1985	0.414	24°27′	0.427
0.3	17°12′	0.2957	0.616	38° 3′	0.664
0.4	22°54′	0.3891	0.812	54°18′	0.948
0.5	28°36′	0.4787	1.000	90°	1.571

(1) α	(7) $\cos(\alpha+\theta)$	(8) $\frac{\cos\theta}{\cos(\alpha+\theta)}$	(9) $\frac{6°}{2\pi}$	(10) $\frac{t}{T}$	(11) 0.5 — (9)	(12) $\frac{t}{T}$
0	0.940	1.000	0.0000	1.000	0.5000	1.500
0.1	0.900	1.048	0.0334	1.081	0.4666	1.515
0.2	0.853	1.105	0.0680	1.173	0.4320	1.537
0.3	0.797	1.181	0.1059	1.287	0.3941	1.575
0.4	0.733	1.285	0.1511	1.436	0.3489	1.634
0.5	0.661	1.422	0.2502	1.672	0.2498	1.672
0	0.940	1.000	0.0000	1.000	0.5000	1.500
— 0.1	0.969	0.971	— 0.0334	0.938	0.5334	1.504
— 0.2	0.989	0.951	— 0.0680	0.883	0.5680	1.519
— 0.3	0.999	0.940	— 0.1059	0.834	0.6059	1.546
— 0.4	0.999	0.940	— 0.1511	0.789	0.6511	1.591
— 0.5	0.989	0.950	— 0.2502	0.700	0.7502	1.700

sultant M—t-curve in fig. 26 is that which limits the hatched area.

We shall now explain our reason for spending a good deal of time on the problem of producing the M—t-curve. It was done in order to find the cause of a characteristic property of the see-saw hit by a circular jet wave. Preliminary observations showed that the see-saw without any

Table II.

$$2\pi \cos\theta = 5.90$$

$$L = 5.90 \cdot \frac{\sin(\alpha+\theta)\sqrt{\sin^2\alpha_0 - \sin^2\alpha}}{\cos^2(\alpha+\theta)\cos\alpha}$$

α	$\sin\alpha$	$\cos\alpha$	$\sin(\alpha+\theta)$	$\cos(\alpha+\theta)$	$\sqrt{\sin^2\alpha_0 - \sin^2\alpha}$	L	$\overline{M}_1 = \frac{\sin\alpha}{1+L}$	$\overline{M}_2 = \frac{\sin\alpha}{-1+L}$
0	0.0000	1.0000	0.342	0.940	0.479	1.095	0.000	0.000
0.1	0.0998	0.9950	0.434	0.900	0.469	1.488	0.040	0.205
0.2	0.1985	0.9801	0.522	0.853	0.436	1.880	0.069	0.226
0.3	0.2957	0.9553	0.605	0.797	0.377	2.220	0.092	0.242
0.4	0.3891	0.9212	0.681	0.733	0.280	2.270	0.119	0.306
0.5	0.4787	0.8780	0.750	0.661	0.000	0	0.479	0.000
							$\overline{M}_4 = \frac{\sin\alpha}{1+L}$	$\overline{M}_3 = \frac{\sin\alpha}{1-L}$
0	0.0000	1.0000	0.342	0.940	0.479	1.095	0.000	0.000
— 0.1	— 0.0998	0.9950	0.246	0.969	0.469	0.730	— 0.058	— 0.370
— 0.2	— 0.1985	0.9801	0.149	0.989	0.436	0.400	— 0.142	— 0.331
— 0.3	— 0.2957	0.9553	0.049	0.999	0.377	0.114	— 0.265	— 0.333
— 0.4	— 0.3891	0.9212	— 0.051	0.999	0.280	— 0.092	— 0.429	— 0.356
— 0.5	— 0.4787	0.8780	— 0.150	0.989	0.000	— 0.000	— 0.479	— 0.479

directive moment will always oscillate about a position perpendicular to the axis of the wave. Thus the system has in a way a directive moment of its own. Now the hatched areas over the $\frac{t}{T}$ axis in fig. 26 represent the time

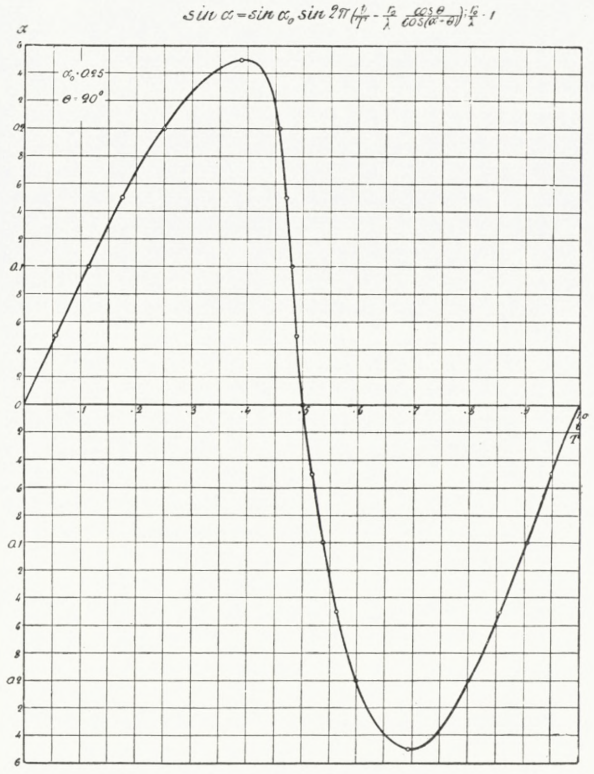


Fig. 27. α—t-Curve, $\alpha_0 = 0.25$, $\theta = 20°$, $\frac{r_0}{\lambda} = 1$.

integral of the moment which will increase the deflection θ, while the area under the axis corresponds to the moment which will reduce the deflection. The areas were measured by means of a planimeter. The results are written on the areas, and it is seen that a time-integral of ab. 34.3 tends to reduce θ while only a total time integral of 23.5 tends to increase θ. We thus understand the tendency of the bar

to return from a position of deflection to the position perpendicular to the axis of the jet-wave.

This tendency, however, is only pronounced if both α_0 and the deflection θ are not too small. Thus if $\alpha_0 = 0.25$,

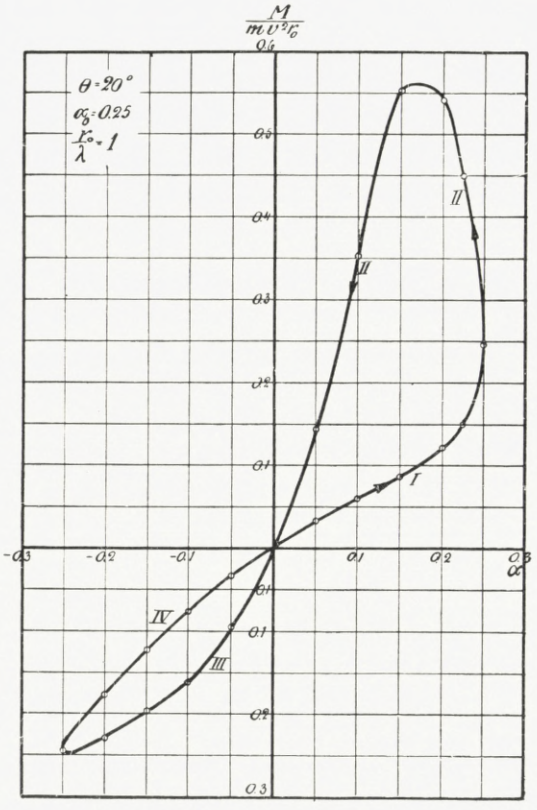


Fig. 28. M—α-Curve, $\alpha_0 = 0.25$, $\theta = 20°$, $\frac{r_0}{\lambda} = 1$.

$\theta = 20°$, we find the three curves shown in figs. 27—29. The $\alpha - t$-curve is now single-valued, and the difference between the two time-integrals is much smaller than in the case $\alpha_0 = 0.5$, $\theta = 20°$. However, it is interesting to note that the mean values of the two integrals in the two cases only differ very slightly, the mean value in the case $\alpha_0 = 0.50$ being 28.9, while in the case $\alpha_0 = 0.25$ it is 30.5.

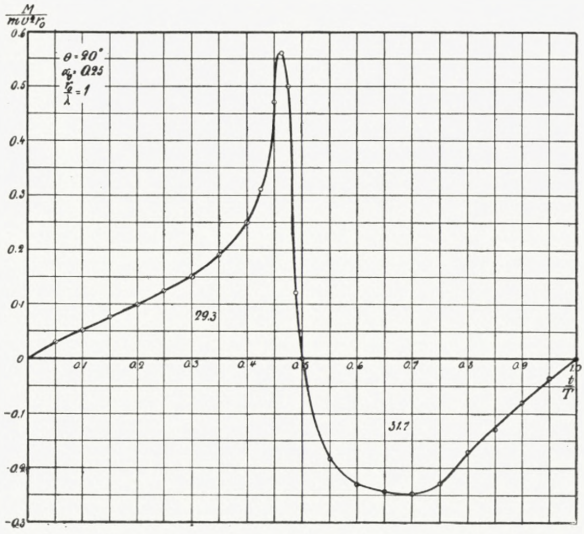


Fig. 29. M—t-Curve, $\alpha_0 = 0.25$, $\theta = 20°$, $\frac{r_0}{\lambda} = 1$.

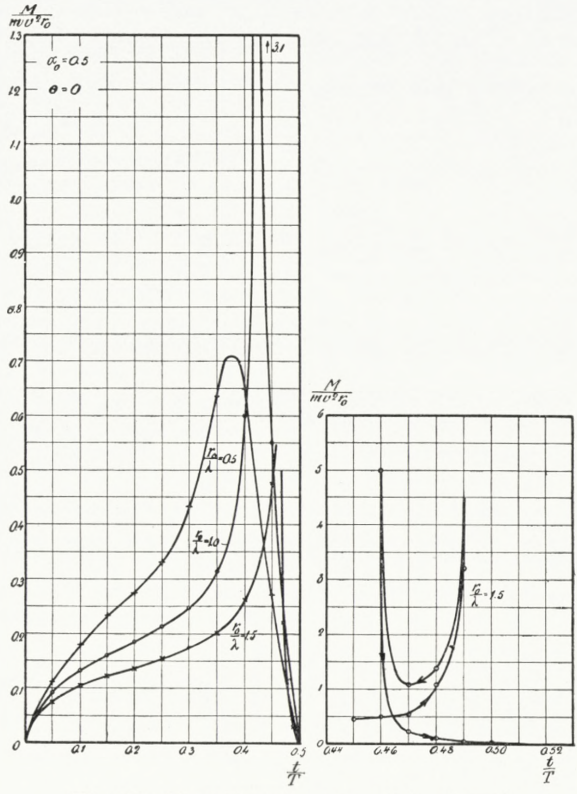


Fig. 30. M—t-Curves, $\alpha_0 = 0.5$, $\theta = 0$.

Investigations similar to those indicated above were carried out for $\theta = 0$, thus for the see-saw in its normal position. Fig. 30 shows the M—t curves corresponding to $\alpha_0 = 0.5$, $\theta = 0$, and to $\frac{r_0}{\lambda}$ equal to 0.5, 1.0 and 1.5 respectively. One of the curves has for obvious reasons been

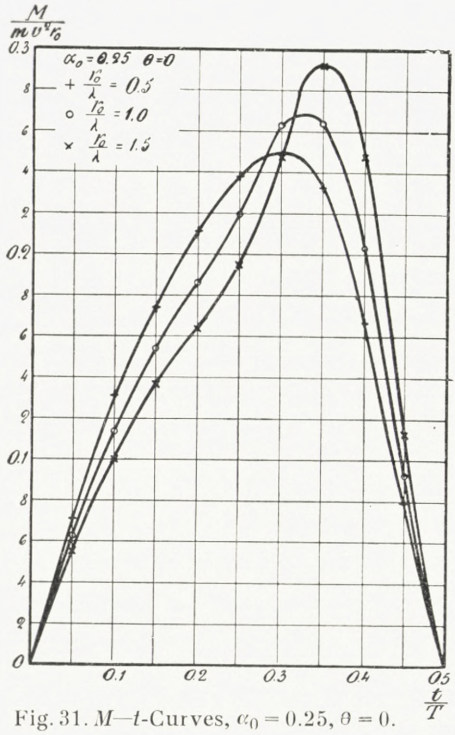


Fig. 31. M—t-Curves, $\alpha_0 = 0.25$, $\theta = 0$.

reproduced in two scales. Fig. 31 represents similar curves corresponding to the case $\alpha_0 = 0.25$, $\theta = 0$. Of course there is no longer any difference between the moments acting on the right-hand and left-hand side of the see-saw. The curves afford a direct conception of the relation between the time-integral and the parameters α_0 and r_0. Thus from fig. 31 it is obvious that in the case $\alpha_0 = 0.25$ the time-integral is nearly proportional to r_0, the three curves re-

presenting $\frac{M}{mv^2 r_0}$ having about the same area. In the case $\alpha_0 = 0.5$ things are different. Here the time integral seems roughly independent of r_0, as appears from the representation in fig. 32 where the ordinate is $\frac{M}{mv^2\lambda} = \frac{M}{mv^2 r_0} \cdot \frac{r_0}{\lambda}$. Furthermore it is seen from a comparison between fig. 30 and

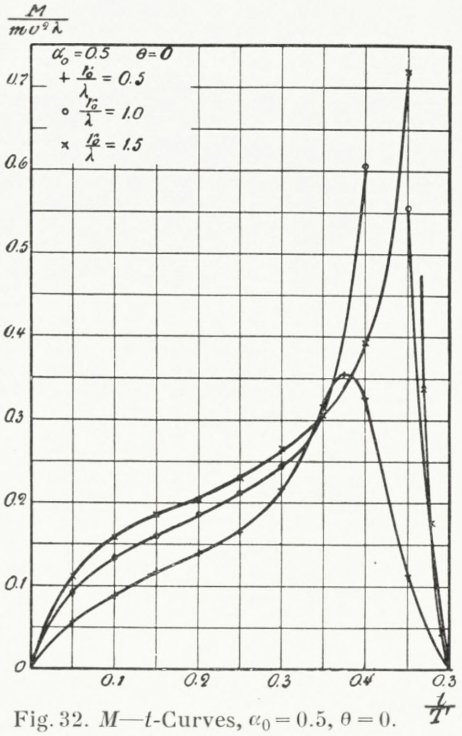


Fig. 32. M—t-Curves, $\alpha_0 = 0.5$, $\theta = 0$.

fig. 31 that for $\frac{r_0}{\lambda} = 1$ there is but a comparatively small difference between the time-integrals, the latter thus varying only slightly with α_0.

3. Motion of the See-Saw under the Influence of a Jet-Wave of circular Type.

It is evident from what has been stated above that it would be practically impossible to develop an exact theory

of the motion of the see-saw under the influence of the circular wave. But we may try to solve the problem approximately by replacing the actual system by some other system. We may suggest the following. Firstly we shall substitute for the wave a pure sine wave J', fig. 33, travelling with a velocity v in a direction under an angle $\frac{\alpha_0}{2}$ with the axis of the actual jet-wave. We shall ascribe to the jet, from which we may suppose J' to originate, the mass m' per cm where $m' = m \cos \frac{\alpha_0}{2}$. Now the problem of the motive moment has been reduced to that already solved in the case of a wave with constant amplitude hitting a bar deflected the angle $\frac{\alpha_0}{2}$. If $\frac{\alpha_0}{2}$ is sufficiently small the motive moment may be expressed by

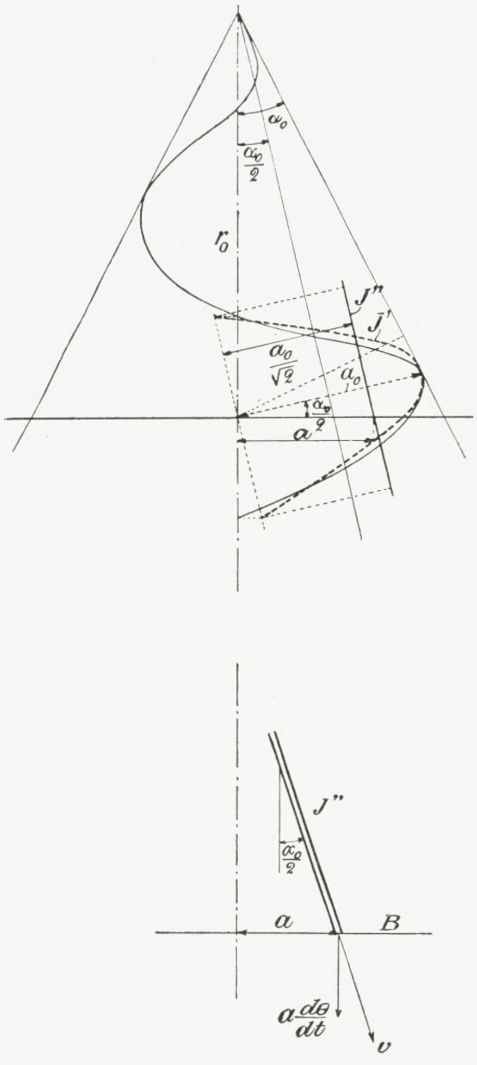


Fig. 33. Substitutes for the circular Jet-Wave.

$$(1) \qquad M = m' v^2 a_0 \sin \omega t = m v^2 a_0 \cos \frac{\alpha_0}{2} \cdot \sin \omega t .$$

This expression agrees with that which we may derive from

(9), paragraph 2, on the assumption of $\theta = 0$ and α_0 being sufficiently small. For then $M = mv^2 r_0 \sin \alpha = mv^2 r_0 \sin \alpha_0 \sin \omega t$, where, compare fig. 33, $r_0 \sin \alpha_0 = a_0 \cos \frac{\alpha_0}{2}$.

Now again, when developing an expression for the damping, we shall replace the sine-wave by a jet-chain, a link of which may be J'', fig. 33. We shall assume the arm of the chain to be $\frac{a_0}{\sqrt{2}}$. The mass per cm of J'' shall be $m' = m \cos \frac{\alpha_0}{2}$. If the see-saw is moving with the angular velocity $\frac{d\theta}{dt}$ the relative velocity of J'' with respect to the hitting-point of the bar B of the see-saw is $\left(v - a \cos \frac{\alpha_0}{2} \cdot \frac{d\theta}{dt}\right)$, fig. 33, and the force perpendicular to B originating from J'' is

$$F_n = m\left(v - a \cos \frac{\alpha_0}{2} \cdot \frac{d\theta}{dt}\right)^2 \cdot \cos^2 \frac{\alpha_0}{2}. \tag{2}$$

Thus the moment is

$$\left\{\begin{aligned} M &= m\left(v - a \cos \frac{\alpha_0}{2} \cdot \frac{d\theta}{dt}\right)^2 \cdot a \cos^2 \frac{\alpha_0}{2} \\ &= mv^2 a \cos^2 \frac{\alpha_0}{2} - 2mva^2 \cos^3 \frac{\alpha_0}{2} \cdot \frac{d\theta}{dt}. \end{aligned}\right. \tag{3}$$

Replacing a by $\frac{a_0}{\sqrt{2} \cdot \cos \frac{\alpha_0}{2}}$ we find

$$M = mv^2 \frac{a_0}{\sqrt{2}} \cdot \cos \frac{\alpha_0}{2} - mva_0^2 \cos \frac{\alpha_0}{2} \cdot \frac{d\theta}{dt}. \tag{4}$$

We thus ascribe to the actual wave the motive moment

$$M = mv^2 a_0 \cos \frac{\alpha_0}{2} \cdot \sin \omega t \tag{5}$$

and the damping moment

$$M' = -mv a_0^2 \cos\frac{\alpha_0}{2} \cdot \frac{d\theta}{dt}. \tag{6}$$

If the see-saw has the moment of inertia I and the directive moment h, then the amplitude θ_0 of its stationary motion should be

$$\theta_0 = \frac{mv^2 a_0 \cos\frac{\alpha_0}{2}}{\sqrt{(h - I\omega^2)^2 + \left(mv a_0^2 \cos\frac{\alpha_0}{2} \cdot \omega\right)^2}} \tag{7}$$

and if $h = I\omega^2$ (case of resonance)

$$\theta_0 = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{vT}{a_0} = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\lambda}{a_0}. \tag{8}$$

4. The Turning-Moment with a Jet-Wave of rectangular Type.

Finally we shall consider a see-saw hit by a jet-wave of rectangular type, fig. 34. Such a wave or a wave of nearly that kind may be produced by oscillating the nozzle of the jet in such a manner that the axis has always the same direction. While in the case of the jet-wave of the circular type the radial velocity is always the same and equal to the velocity v of the original jet, then with the rectangular type it is the velocity-component in the direction of the said jet which is equal to v. We proceed to develop an expression for the moment with which the jet-wave acts on the see-saw.

The element ds of the wave now contains as much liquid as its projection dx on the original jet, thus $m \cdot dx$. It carries with it a momentum $mv_r\, dx$, v_r being the velocity in the direction of the path of the element i. e. the radius r. The component of the momentum perpendicular

to the deflected bar B is $m \cdot v_r \cdot dx \cos(\alpha+\theta)$. Now $v_r = \dfrac{v}{\cos\alpha}$ and thus the said momentum is $mv\,dx\,\dfrac{\cos(\alpha+\theta)}{\cos\alpha}$. This momentum is destroyed in the course of the time

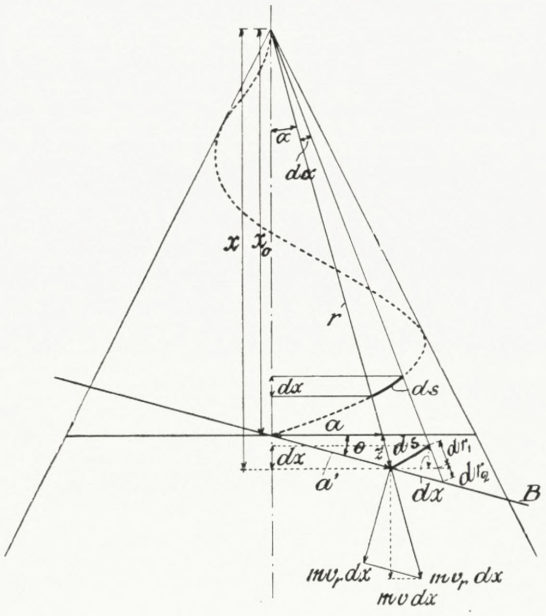


Fig. 34. See-Saw hit by a Jet-Wave of rectangular Type.

(1) $$dt = \frac{-dr_1 + dr_2}{v} \cdot \cos\alpha\,.$$

Thus the force perpendicular to B and originating from the impact of the jet-wave element is

(2) $$F_n = mv^2 \frac{\cos(\alpha+\theta)}{\cos^2\alpha} \cdot \frac{dx}{-dr_1 + dr_2}\,.$$

From fig. 34 it is seen that

(3) $$dr_1 = \frac{dx}{\cos\alpha}$$

and that

(4) $$\frac{z}{\sin\theta} = \frac{a}{\cos(\alpha+\theta)} = \frac{a'}{\cos\alpha}\,.$$

From the first equation (4) we get

$$z = \sin\theta \cdot \frac{x_0 \, tg\,\alpha}{\cos(\alpha+\theta)} \tag{5}$$

from which

$$dz = dr_2 = x_0 \sin\theta \left(\frac{1}{\cos^2\alpha \cos(\alpha+\theta)} + tg\,\alpha \frac{\sin(\alpha+\theta}{\cos^2(\alpha+\theta)} \right) d\alpha . \tag{6}$$

Introducing in (2) we get

$$\left\{ \begin{array}{l} F_n = mv^2 \dfrac{\cos(\alpha+\theta)}{\cos\alpha} \\ \cdot \dfrac{1}{1 - x_0 \sin\theta \left[\dfrac{1}{\cos\alpha \cos(\alpha+\theta)} + \dfrac{\sin\alpha \sin(\alpha+\theta)}{\cos^2(\alpha+\theta)} \right] \dfrac{d\alpha}{dx}} \end{array} \right. \tag{7}$$

and for the moment in question

$$M = F_n a' = F_n \cdot \frac{\cos\alpha}{\cos(\alpha+\theta)} \cdot a \tag{8}$$

thus

$$\left\{ \begin{array}{l} M = mv^2 x_0 \, tg\,\alpha \\ \cdot \dfrac{1}{1 - x_0 \sin\theta \left[\dfrac{1}{\cos\alpha \cos(\alpha+\theta)} + \dfrac{\sin\alpha \sin(\alpha+\theta)}{\cos^2(\alpha+\theta)} \right] \dfrac{d\alpha}{dx}} . \end{array} \right. \tag{9}$$

The value of $\frac{d\alpha}{dx}$ must be derived from the equation of the jet-wave which at the moment t is

$$tg\,\alpha = tg\,\alpha_0 \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda} \right) \tag{10}$$

from which

$$\left\{ \begin{array}{l} \dfrac{d\alpha}{\cos^2\alpha} = -\dfrac{2\pi}{\lambda} tg\,\alpha_0 \cos 2\pi \left(\dfrac{t}{T} - \dfrac{x}{\lambda} \right) \cdot dx \\ \qquad = -\dfrac{2\pi}{\lambda} \sqrt{tg^2\alpha_0 - tg^2\alpha} \cdot dx \end{array} \right. \tag{11}$$

Introducing in (9) we get

$$(12) \qquad M = mv^2 x_0 \, tg\,\alpha \cdot \frac{1}{1 + 2\pi \frac{x_0}{\lambda} \sin\theta \left[\frac{1}{\cos\alpha \cos(\alpha+\theta)} + \frac{\sin\alpha \sin(\alpha+\theta)}{\cos^2(\alpha+\theta)} \right] \sqrt{tg^2\alpha_0 - tg^2\alpha} \cdot \cos^2\alpha}.$$

From fig. 34 it is furthermore seen that

$$(13) \qquad x = x_0 + a' \sin\theta = x_0 \left(1 + \sin\theta \frac{\sin\alpha}{\cos(\alpha+\theta)} \right).$$

If we introduce this in (10), we get for the relation between α and t:

$$(14) \qquad tg\,\alpha = tg\,\alpha_0 \sin 2\pi \left[\frac{t}{T} - \frac{x_0}{\lambda} \left(1 + \sin\theta \frac{\sin\alpha}{\cos(\alpha+\theta)} \right) \right].$$

If $\theta = 0$ we find from (14)

$$(15) \qquad tg\,\alpha = tg\,\alpha_0 \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x_0}{\lambda} \right)$$

and from (12)

$$(16) \qquad M = mv^2 x_0 \, tg\,\alpha = mv^2 x_0 \, tg\,\alpha_0 \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x_0}{\lambda} \right).$$

We may now carry out the same investigation as was undertaken in the case of the circular wave-type in order to learn whether in the present case we must expect the same tendency of the deflected bar to return to the position perpendicular to the axis of the jet-wave. We accordingly calculate graphs for the relations $\alpha - \frac{t}{T}$, $M - \alpha$ and $M - \frac{t}{T}$. Fig. 35 represents the $M - \frac{t}{T}$-curve for the case $\alpha_0 = 0.25$, $\theta = 20^\circ$ and $\frac{x_0}{\lambda} = 1$. The time-integral of the moment which will carry the bar back to its normal position is but slightly greater than the time-integral which will increase the deflection. Undoubtedly the tendency in question is less pronounced than with the circular wave-type as will appear

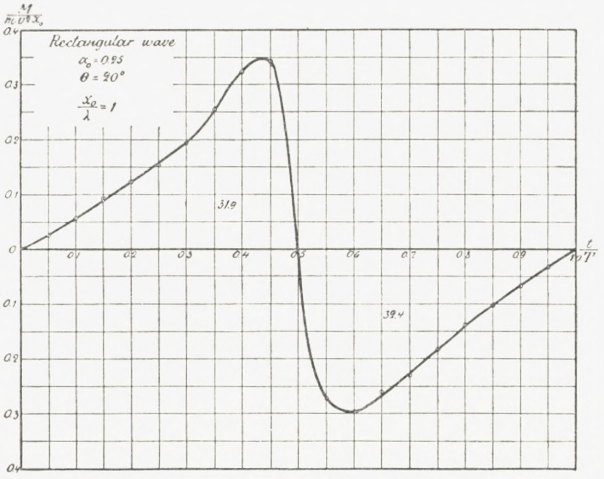


Fig. 35. M—t-Curve, $\alpha_0 = 0.25$, $\theta = 20°$, $\frac{x_0}{\lambda} = 1$.

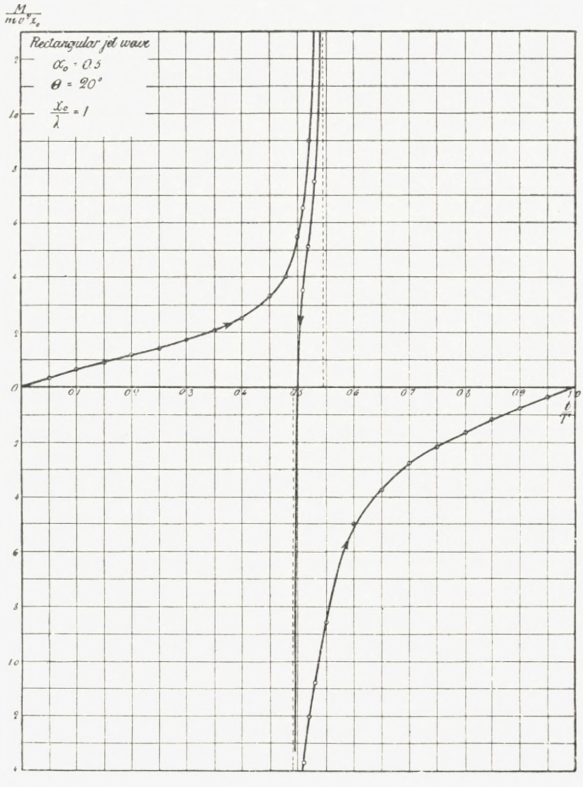


Fig. 36. M—t-Curve, $\alpha_0 = 0.50$, $\theta = 20°$, $\frac{x_0}{\lambda} = 1$.

from a comparison between fig. 29 and fig. 35. The time-integrals themselves are, however, very nearly of the same size in the two cases. In fig. 36 the $M - \frac{t}{T}$-curve corresponding to $\alpha_0 = 0.5$, $\theta = 20^\circ$ and $\frac{x_0}{\lambda} = 1$ is reproduced. Now the time-integral which tends to take the bar back to its normal position is undoubtedly appreciably greater than that — the area above the axis — which will increase the deflection.

With regard to the motion of the see-saw we shall in all probability not be far wrong if, with small values of α, we simply replace the actual jet-wave by a wave of constant amplitude $a_0 = x_0 \, tg \, \alpha_0$ and with a velocity v, thus if we substitute a motive moment

$$M = mv^2 a_0 \sin \omega t \tag{17}$$

and a damping moment

$$M' = -mv a_0^2 \cdot \frac{d\theta}{dt}. \tag{18}$$

CONTENTS

Page

Preface ... 3

I.
The Jet-Chain-Vibrator.

1. The damping Effect of a Liquid-Jet ... 6
2. The Nature of the Jet-Damper ... 9
3. Motion of a Body hit by the Jet ... 13
4. The Jet-Chain-Vibrator, translatory Type ... 16
5. The Jet-Chain See-Saw ... 21
6. General Formulae of Motion of an oscillatory System ... 31
7. Some special Relations characteristic to the Jet-Chain See-Saw ... 34

II.
The Jet-Wave-Vibrator.

1. The Vibrator with a Jet-Wave of constant Amplitude ... 39
2. The Turning-Moment in the Case of a Jet-Wave of the circular Type 46
3. Motion of the See-Saw under the Influence of a Jet-Wave of circular Type ... 59
4. The Turning-Moment with a Jet-Wave of the rectangular Type ... 62

Færdig fra Trykkeriet den 31. Maj 1929.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **IX**, 5.

WIRELESS ECHOES OF LONG DELAY

BY

P. O. PEDERSEN

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1929

Introduction*.

With regard to the origin of the long delayed echoes of short radio waves — λ about 31 m — observed by JØRGEN HALS, C. STÖRMER[1], BALTH. VAN DER POL[2] and others, a rather great difference of opinion prevails between the various authors who have treated the question. Some, as f. inst. C. STÖRMER[1], P. O. PEDERSEN[3] and K. W. WAGNER[4,7] assume the echoes to be caused by the radio waves being reflected from, or propagated along, swarms or bands of electrons out in space, while others, as f. inst. BALTH. VAN DER POL[2], E. V. APPLETON[5] and M. v. ARDENNE[6,8], assume the long delay of the echoes to be due to particular conditions existing along the path of the waves in — or bounded by — the ionized part of the earths atmosphere. As to the manner in which the propagation of the waves

* Notes in square brackets are added after the date — 8th Februar 1929 — when the paper was read before The Royal Danish Society of Sciences.

[1] C. STÖRMER: "Nature", Vol. 122, p. 681, 1928; Vol. 123, p. 16, 1929. "C. R." Tome 187, p. 811, 1928; "E. N. T." Bd. 5, p. 483, 1928. ["L'Onde Electrique", 7, p. 531—532, 1928.]

[2] BALTH. VAN DER POL: "Nature" Vol. 122, p. 878, 1928. ["L'Onde Electrique", 7, p. 534—537, 1928.]

[3] P. O. PEDERSEN: "Radiofoniens Aarbog" 1929, p. 9—25 (Copenhagen, Nov. 1928).

[4] K. W. WAGNER: "E. N. T.", Bd. 5, p. 483, 1928.

[5] E. V. APPLETON: "Nature", Vol. 122, p. 879, 1928.

[6] M. v. ARDENNE: "Populær Radio", p. 345, Copenhagen, Decbr. 1928.

[7] [DESLANDRES: "L'Onde Electrique", 7, p. 532—533, 1928.]

[8] [H. S. JELSTRUP: "L'Onde Electrique", 7, p. 538—540, 1928.]

should then occur in order to show such great delays — up to about 30 seconds as were at the time observed — these authors have, however, very different opinions. M. v. Ardenne[1] thus assumes that the waves simply travel round the earth a sufficient numbers of times — some hundreds — in the Kennelly layer, the attenuation of which he assumes to be so small for short waves that in spite of the great distance travelled they will arrive at the receiver with sufficient strength. Appleton[2] points out that the length of the time of delay depends upon the group-velocity of the waves in the medium in question and if this velocity is small, then the length of path will also be correspondingly smaller. Appleton[2] further points out, however, that the waves will be too strongly attenuated in the ionized part of the atmosphere — at least at heights less than about 600 km. But he suggests another possibility, namely, that the lower boundary of the ionized layer of the upper atmosphere acts as a sharply defined reflecting "shell"[3]. B. v. d. Pol[4] also suggests the long echo-times to be due to very small group-velocities at places where the electrons are so densely crowded that the refractive index for the waves in question approaches zero. But he hardly pays the necessary attention to the attenuation of the waves under such circumstances.

We shall later discuss these various possibilities, but since a detailed treatment of the very complicated conditions of the path is extremely difficult, and since it is hardly possible to give an account of all the geometrically possible tracks of the waves, and, finally, since we know

[1] l. c.
[2] l. c.
[3] [Jelstrup, l. c., holds a similar view of the phenomenon.]
[4] l. c.

so very little about the atmosphere above 150 km we will try to find some criteria of general validity to throw light upon the matter.

1. The Attenuation of Electro-magnetic Waves in a homogeneous ionized Atmosphere.

Plane electro-magnetic waves propagated in a homogeneous medium are attenuated at the rate

$$e^{-\gamma_0 x + j\omega\left(t-\frac{x}{v}\right)} = e^{-\gamma_0 x + j\omega\left(t-n\cdot\frac{x}{c}\right)} \tag{1}$$

where γ_0 is the attenuation constant and

$$v = \frac{c}{n} \tag{2}$$

is the phase-velocity of the waves; $c = 3\cdot 10^{10}$ cm sec^{-1} being the velocity of the waves in empty space and n the refractive index of the medium for waves of the frequency $f = \frac{\omega}{2\pi}$.

The parameters γ_0 and n are determined by[1]

$$\gamma_0 = \frac{\omega}{c}\sqrt{\sqrt{\frac{\varepsilon^2}{4}+\left(2\pi c^2\frac{\sigma}{\omega}\right)^2}-\frac{\varepsilon}{2}} \tag{3}$$

and

$$n = \sqrt{\sqrt{\frac{\varepsilon^2}{4}+\left(2\pi c^2\frac{\sigma}{\omega}\right)^2}+\frac{\varepsilon}{2}} \tag{4}$$

where ε is the dielectric constant in E. S. U. of the medium and σ its conductibility in E. M. U.

From (3) and (4) follows that[2]

$$\gamma_0 n = 2\pi c\sigma. \tag{5}$$

[1] P. O. Pedersen: "Propagation of Radio Waves", p. 117. (G. E. C. Gad, Copenhagen 1927). Cited in the following as "P. R. W.".

[2] "P. R. W.", p. 118 (6 a).

A signal "carried" by a wave of frequency $\omega = 2\pi f$ travels with the velocity u determined by[1]

$$u = \frac{c}{n + \omega \frac{dn}{d\omega}} = \frac{nc}{n^2 + \frac{1}{2}\omega \cdot \frac{d(n^2)}{d\omega}} = \frac{nc}{g}; \; g = n^2 + \frac{1}{2}\omega \cdot \frac{d(n^2)}{d\omega}. \quad (6)$$

The attenuation of a wave which has travelled the distance x is according to (1) determined by

$$e^{-\gamma_0 x} \quad (1')$$

and the attenuation of a signal having travelled t seconds is consequently

$$e^{-\gamma_0 u t} \quad (7)$$

since $x = u \cdot t$.

According to the equations (5) and (6) we have

$$\gamma_0 x = \gamma_0 u t = \frac{\gamma_0 nc}{n^2 + \frac{1}{2}\omega \cdot \frac{d(n^2)}{d\omega}} \cdot t = \frac{2\pi c^2 \sigma}{g} \cdot t = \frac{t}{T_0} \quad (8)$$

where

$$T_0 = \frac{g}{2\pi c^2 \sigma} \quad (9)$$

is the time the signal-wave must travel to have its amplitude decreased in the ratio e^{-1}.

The above formulae are valid generally for homogeneous media in which the attenuation of the waves is not excessively high. If the medium is an ionized atmosphere with N ions (electrons) per cm^3 and these are on the average suffering ν collisions per second, then the dielectric constant of the medium and its conductibility are determined by[2]

[1] "P. R. W.", p. 174 (68).
[2] "P. R. W.", p. 121 (11).

$$\varepsilon = 1 - N \cdot 4\pi \frac{e^2}{m} \cdot \frac{1}{\omega^2 + \nu^2} \text{ [E. S. U.]}$$

and (10)

$$\sigma = N \cdot 4\pi \frac{e^2}{mc^2} \cdot \frac{\nu}{\omega^2 + \nu^2} \text{ [E. M. U.]}$$

and these formulae are valid in the cases in which we may neglect the influence of the magnetic field of the earth.

By inserting

$$k = N \cdot 2\pi \frac{e^2}{m} = \frac{1}{2} \varkappa \omega \quad \text{or} \quad \varkappa = N \cdot 4\pi \cdot \frac{e^2}{m\omega^2} \tag{11}$$

the equations (10) will be

$$\varepsilon = 1 - \frac{2k}{\omega^2 + \nu^2} = 1 - \varkappa \frac{\omega^2}{\omega^2 + \nu^2}$$

and (10′)

$$2\pi c^2 \frac{\sigma}{\omega} = \frac{\nu}{\omega} \cdot \frac{k}{\omega^2 + \nu^2} = \frac{\frac{1}{2} \varkappa \omega \nu}{\omega^2 + \nu^2}.$$

From equations (4) and (10) we then find[1]

$$g = n^2 + \frac{1}{2} \omega \cdot \frac{d(n^2)}{d\omega}$$

$$= \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{\varkappa \omega^2 \nu^2}{(\omega^2 + \nu^2)^2} + \frac{\left[(1-\varkappa)\omega^2 + \nu^2\right]^2 - \left(1 - \frac{1}{2}\varkappa\right) \cdot \frac{\varkappa \omega^2 \nu^2}{(\omega^2 + \nu^2)^2}}{\sqrt{\left[(1-\varkappa)\omega^2 + \nu^2\right]^2 + \varkappa^2 \omega^2 \nu^2}} \right\}. \tag{12}$$

For $(1-\varkappa)\omega^2 + \nu^2 \gg \varkappa \omega \nu$ or $\varkappa \ll \frac{\omega^2 + \nu^2}{\omega^2 + \omega\nu}$ we get

$$g \cong 1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{\varkappa \omega^2 \nu^2}{(\omega^2 + \nu^2)^2} \cdot \frac{\left(2 - \frac{3}{2}\varkappa\right)\omega^2 + \left(2 - \frac{1}{2}\varkappa\right)\nu^2}{(1-\varkappa)\omega^2 + \nu^2}. \tag{13}$$

If further $\nu \ll \omega$, we have

[1] "P. R. W.", p. 172 (55).

$$g \cong 1 - \varkappa \frac{\nu^2}{\omega^2} \cdot \left(1 + \frac{\varkappa}{4(1-\varkappa)}\right) \tag{13'}$$

which for $\varkappa \ll 1$ reduces to

$$g \cong 1 - \varkappa \frac{\nu^2}{\omega^2}. \tag{13''}$$

In all cases where $\varkappa \ll \frac{\omega^2 + \nu^2}{\omega^2 + \omega\nu}$, $g = 1$ will consequently give a good approximation.

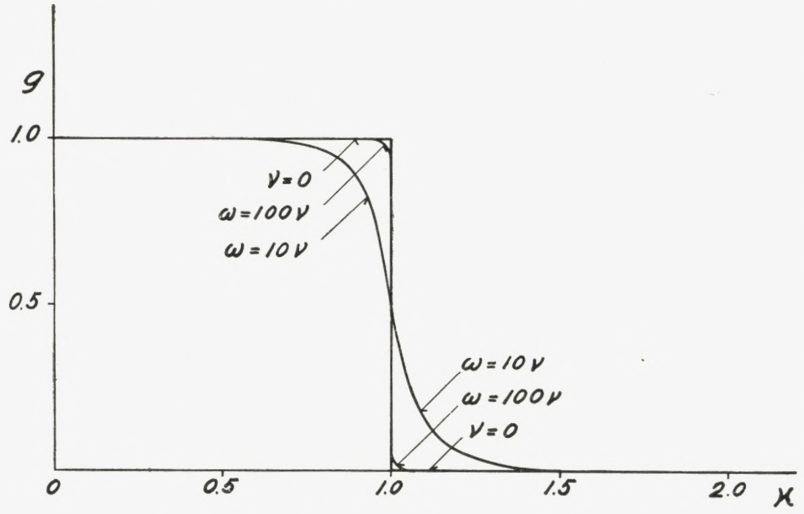


Fig. 1. The Factor g as a Function of $\varkappa$.

For $\varkappa = 2$ we have

$$g = \frac{\nu^4}{(\omega^2 + \nu^2)^2} \cong \frac{\nu^4}{\omega^4}. \tag{13'''}$$

Fig. 1 shows g as a function of $\varkappa$ and we see that for $\nu \leq 10^{-2} \cdot \omega$ we get with good approximation $g = 1$ for $0 < \varkappa < 1$ while g is very nearly zero for $\varkappa > 1$. For $\varkappa = 1$ we get $g \cong \frac{1}{2}$.

From (6) it appears that for $g = 1$ the group-velocity is proportional to n. Therefore it will be of some interest to determine the smallest value which n can assume. By

means of the equations (4), (10) and (11) we easily deduce that n will have minimum value for $\varkappa = 2$ and that

$$n_{\min} = \frac{\nu}{\sqrt{\omega^2 + \nu^2}} \cong \frac{\nu}{\omega} \tag{14}$$

while the corresponding value of the dielectric constant will be

$$\varepsilon = \frac{\nu^2 - \omega^2}{\nu^2 + \omega^2} \cong -1. \tag{15}$$[1]

Another point of particular interest is the one corresponding to $\varkappa = \frac{\omega^2 + \nu^2}{\omega^2} \cong 1$, here we get $n \cong \sqrt{\frac{\nu}{2\omega}}$ and $\varepsilon = 0$.

The density of electrons[2] corresponding to the various values of $\varkappa$ is according to (11) determined by

$$N = \frac{\varkappa \omega^2}{4\pi \frac{e^2}{m}} = 3.14 \cdot 10^{-10} \cdot \varkappa \omega^2 \text{ electrons per cm}^3. \tag{16}$$

The refractive index is thus independently of the air pressure minimum for

$$N = 6.29 \cdot 10^{-10} \cdot \omega^2 = 2 N_0. \tag{17}$$

Assuming that $\nu \ll \omega$ we further get $\varepsilon \cong 0$ for $N = N_0 = 3.14 \cdot 10^{-10} \cdot \omega^2$.

[1] In the deduction of (14) no account is taken of the influence of the earth's magnetic field on the conductibility and on the dielectric constant. If we do so then we get (see "P. R. W.", p. 122) that for

$$\varkappa = 2 \cdot \frac{\omega - h}{\omega} \quad \text{we get} \quad n_{\text{I min}} \cong \frac{\nu}{\omega - h}$$

and for

$$\varkappa = 2 \cdot \frac{\omega + h}{\omega} \quad \text{we get} \quad n_{\text{II min}} \cong \frac{\nu}{\omega + h}.$$

[2] We generally only speak of electrons, because one electron will influence the propagation of the waves about as much as 50 000 ions.

Table 1. The values given are valid for $\nu \ll \omega$, $N_0 = 3.14 \cdot 10^{-10} \omega^2$.

$\varkappa = \frac{N}{N_0}$	ε	n	g	u	T_0	γ_0	$e^{-\gamma_0 \lambda}$
$0 \leq \varkappa < 1$	$1 - \varkappa$	$\sqrt{1 - \varkappa}$	1	$c\sqrt{1 - \varkappa}$	$\frac{2}{\varkappa \nu}$	$\frac{\nu}{2c} \cdot \sqrt{\frac{\varkappa^2}{1 - \varkappa}}$	$e^{-\pi \frac{\varkappa \nu}{(1 - \varkappa)\omega}}$
$\varkappa = 1$	0	$\sqrt{\frac{\nu}{2\omega}}$	$\frac{1}{2}$	$c\sqrt{2\frac{\nu}{\omega}}$	$\frac{1}{\nu}$	$\frac{1}{c} \cdot \sqrt{\frac{\omega \nu}{2}}$	$e^{-2\pi}$
$\varkappa = 2$	-1	$n_{\min} = \frac{\nu}{\omega}$	$\frac{\nu^4}{\omega^4}$	$\left(c \cdot \frac{\omega^3}{\nu^3}\right)^*$	$\left(\frac{\nu^3}{\omega^4}\right)^*$	$\frac{\omega}{c}$	$e^{-2\pi \frac{\omega}{\nu}}$

* These expressions are formally in agreement with the formulae (6) and (9) but have no physical significance. See the text.

In table 1 is given a view of the constants which are of interest for the propagation problem here considered. Beside ε, n and g the table contains the formulae for the group-velocity u, for the constant T_0, for the attenuation-constant γ_0 and for the attenuation-factor $e^{-\gamma_0 \lambda}$ which latter indicates the attenuation of the amplitude by its travelling a distance equal to one wave-length in the medium in question.

From the table it appears that for $\varkappa = 2$ we find $u > c$. Since, however, we must always necessarily have $u \leq c$ the method of determining the group-velocity applied has led to wrong results, and the corresponding value of T_0 is consequently also of no significance. To emphasize these circumstances both of these expressions are placed in brackets.

The reason why we come to such unreasonable results at great densities of electrons — or more correctly, at great values of $\varkappa$ — is quite evident. In the deduction of the formula (6) for the group-velocity we assumed the "signal" to be produced by the superposition of a number of continuous waves having a frequency only very slightly

different from the carrier frequency $f = \frac{\omega}{2\pi}$. From the last column in the table it appears, however, that for $\varkappa = 2$ the attenuation will be so great that the waves will lose entirely their periodical character. If for example we put $\omega = 6 \cdot 10^7$ and $\nu = 6 \cdot 10^3$, then by travelling one wave-length the amplitude will have decreased at the rate $e^{-2\pi \cdot 10^4}$, and in this case the formula (6) must consequently lead to unreasonable results. There is, however, no reason to enter further into this question since it is quite evident that the attenuation here is so great that waves entering a medium of the character considered within a period will be reduced practically to zero.

Even for $\varkappa = 1$ where we get $u < c$ it is doubtful whether the values found for u and T_0 will be correct since in this case the attenuation over a wave-length will be $e^{-2\pi}$. The long delayed echoes observed would consequently be unable to pass through a medium corresponding to $\varkappa = 1$, and in the following we will therefore confine ourselves to treat the transmission of signals through such media for which $0 \leqq \varkappa < 1$. For these we get

$$T_0 = \frac{2}{\varkappa \nu} \tag{18}$$

and after t seconds the attenuation of plane waves in such a medium will be

$$e^{-\frac{t}{T_0}} = e^{-\frac{\varkappa \nu}{2} \cdot t}. \tag{19}$$ [1]

In order to get in t seconds a track-length travelled by the wave of $\xi \cdot c \cdot t$ instead of $c \cdot t$ as would be the case in empty space we must have

[1] For $\varkappa \to 1$ the attenuation deduced here is in agreement with the one given by E. V. Appleton (l. c.).

$$\xi = \sqrt{1-\varkappa} \quad \text{or} \quad \varkappa = 1-\xi^2. \tag{20}$$

During t seconds the amplitude will decrease at the rate

$$e^{-\frac{t}{T_0}} = e^{-\frac{\varkappa\nu}{2}\cdot t} = e^{-\frac{1}{2}(1-\xi^2)\nu t}. \tag{21}$$

If the track traversed by the wave is to be very much shorter than what it would be during an equal time in empty space then we must have $\xi^2 \ll 1$. In that case the attenuation S during t seconds will be approximately

$$S = e^{-\frac{1}{2}\nu t} \tag{22}$$

which is exactly the expression used by Appleton.

To $\xi \to 0$ corresponds $\varkappa \to 1$ and the density of electrons $N \to N_0 = 3\cdot 14\cdot 10^{-10}\omega^2$.

Appleton assumes that for a height of 250 km above the surface of the earth we may put $\nu = 1000$. I should be inclined for this height to apply $\nu = 360$ [1]. For $t = 10$ seconds the attenuation factors would then be respectively

$$S = e^{-5000} \quad \text{and} \quad S = e^{-1800},$$

and accordingly we would get an attenuation much too great even for a delay of 10 seconds by applying even the value for ν assumed by me. For a height of 400 km Appleton assumes $S = e^{-50}$ for $t = 10$ seconds which he, however, considers as too great an attenuation; but he adds: "But if there were sufficient ionisation at heights of 600 km or more, it is certain that retardation without much absorption could take place, although our inadequate knowledge of the values of ν for such regions precludes a more quantitative statement".

In estimating the value of ν, only the collisions of the

[1] "P. R. W." Appendix, p. 6, fig. IX. 1; compare also table 3 below.

electrons with neutral molecules have, however, so far been considered, and not their collisions with other electrons or ions. The error thus introduced is, however, small, as long as the number of electrons and ions are exceedingly small in comparision to the number of neutral molecules, which will always be the case — at least for the circumstances here considered — as long as the air pressure is not extremely small. The error will, however, be very great if the air pressure approaches zero, or if the number of electrons + ions approaches — or even exceeds — the number of neutral molecules.

We will therefore now consider the free path l and the number of collisions ν of a pure electron atmosphere having N electrons per cm^3. According to W. SCHOTTKY and H. ROTHE [1] the mean free path is determined by

$$l = \frac{1}{\pi \sqrt{2}\, N d^2} \tag{23}$$

where d is the "diameter" of the electron. The latter is determined by the potential electric energy of the two colliding electrons — or of an electron and a positive (or negative) ion — being equal to $\frac{1}{\eta}$ of the kinetic energy of a single electron, when they are at a distance d from each other.

The mean value of the kinetic energy of a single electron will, at a temperature T° abs., be determined by

$$\frac{1}{2} m U^2 = \frac{3}{2} k T = 2.058 \cdot 10^{-16}\, T, \tag{24}$$

where $k = 1.372 \cdot 10^{-16}$ is the BOLTZMANN constant.

The number of collisions ν is determined by

[1] Handb. d. Experimentalphysik. Bd. XIII. 2 p. 41, 1928.

$$\nu = \frac{U}{l} = \pi \sqrt{2}\, N d^2 \sqrt{\frac{3kT}{m}}, \tag{25}$$

the mean velocity of the electron — according to (24) — being

$$U = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = 6.76 \cdot 10^5 \sqrt{T}. \tag{25'}$$

The diameter d will then be determined by

$$\frac{e^2}{d} = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{1}{2} m U^2 = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{3}{2} kT = \frac{1}{\eta} \cdot 2.058 \cdot 10^{-16} T \tag{26}$$

or

$$d = \frac{\eta e^2}{\frac{3}{2} kT} = 1.107 \cdot 10^{-3} \frac{\eta}{T}. \tag{26'}$$

Schottky and Rothe assume as an upper limit $\eta = 100$ to which corresponds

$$d = 0.1107 \cdot \frac{1}{T} \cdot [\text{cm}]. \tag{27}$$

By (23) and (26') the free path will generally be

$$l = 1.84 \cdot 10^5 \frac{T^2}{\eta^2 N} \tag{28}$$

and the number of collisions

$$\nu = 3.68 \cdot \frac{\eta^2}{T^{\frac{3}{2}}} \cdot N. \tag{29}$$

At f. inst. $T = 300°$ abs. we then get $\nu = 7.08 \cdot 10^{-4} \eta^2 N$.

The value $\eta = 100$ assumed by Schottky and Rothe[1] for other purposes is no doubt too great for the object here considered. $\eta = 1$ is, on the other hand, no doubt too small. The formula (29) shows, however, the necessity of fixing somewhat narrower limits for η or for the diameter d which depends on η.

[1] l. c.

For reasons which will be given in the following we will, however, not consider collisions between two electrons but between an electron and a positive — or negative — ion, and we assume the latter to be at rest as well before as after the collision.

The angle of deflection, 2θ, of the electron — see fig. 2 — is determined by[1]

$$tg\,\theta = \frac{e^2}{m U^2 p}, \qquad (30)$$

where U is the velocity of the electron and p the distance of the ion from the straight path of the electron.

By means of (25′) and (26) equation (30) is reduced to

$$tg\,\theta = \frac{1}{2\eta}\cdot\frac{d}{p} = \frac{\alpha}{p} \qquad (31)$$

where

$$\alpha = \frac{d}{2\eta} = \frac{e^2}{3kT} = \frac{5.5\cdot 10^{-4}}{T}. \qquad (31')$$

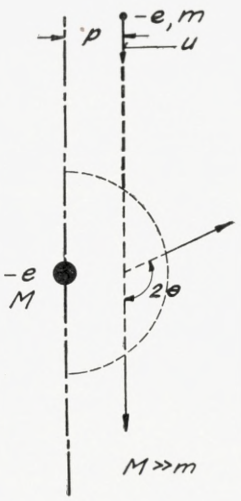


Fig. 2. Collision between an Electron and a fixed negative Ion.

The velocity component of the electron after the collision, in the original direction will be equal to the original velocity multiplied by

$$\zeta' = 1 - 2\sin^2\theta = \frac{p^2-\alpha^2}{p^2+\alpha^2}. \qquad (32)$$

That fraction of the original velocity which is deflected from the original direction is consequently

$$\zeta = 1 - \zeta' = \frac{2\alpha^2}{p^2+\alpha^2}. \qquad (32')$$

By integrating this quantity over a circular area at right angles to the original direction of the electron, and having the radius p_0, we get

[1] See f. inst. Handb. d. Physik XXIV, p. 4, 1927.

$$A = \int_0^{p_0} \zeta \cdot 2\pi p \, dp = 2\pi\alpha^2 \cdot lg \frac{p_0^2 + \alpha^2}{\alpha^2}. \tag{33}$$

If we put

$$A = \pi d_0^2 \tag{34}$$

then d_0 may be taken as a kind of equivalent-diameter and we then get

$$d_0 = \alpha \sqrt{2\, lg \frac{p_0^2 + \alpha^2}{\alpha^2}}. \tag{35}$$

Table 2 contains some values of $\frac{d_0}{\alpha}$ for various values of $\frac{p_0}{\alpha}$.

Table 2. Values of $\sqrt{2\, lg \frac{p_0^2 + \alpha^2}{\alpha^2}}$ for various values of $\frac{p^0}{\alpha}$.

$\frac{p_0}{\alpha} =$	1	2	3	4	5	10	20	100	1000
$\sqrt{2\, lg \frac{p_0^2 + \alpha^2}{\alpha^2}} = \frac{d_0}{\alpha} =$	1.18	1.79	2.15	2.38	2.55	3.04	3.46	4.29	5.26

d_0 increases steadily but slowly with increasing values of p_0.

These calculations assume, however, that along the entire curved part of the path the colliding particles are so far away from other charged particles that their movements are practically unaffected by these. Since the density of electrons, according to table 1, must be about $N = N_0 = 3.14 \cdot 10^{-10} (2\pi)^2 \cdot 10^{14} = 1.24 \cdot 10^6$ electrons per cm^3, in order to reduce considerably the group-velocity of the 30 m wave, and since according to (31′) $\alpha \cong 10^{-6}$ cm for $T = 550°$ abs. it will hardly be justifiable to assign to $\frac{p_0}{\alpha}$ a value much higher than 100, to which corresponds $d_0 = 4.29\,\alpha$. On the other hand, the value $\frac{p_0}{\alpha}$ should, no doubt, be higher than 3 to which corresponds $d_0 = 2.15\,\alpha$.

Since for the following it is not essential to know the exact value of d_0 we simply put

$$d_0 = 3\alpha = \frac{1.65 \cdot 10^{-3}}{T} \text{ [cm]} \quad (35')$$

which is 67 times smaller than the value assumed by SCHOTTKY and ROTHE.

To (35′) corresponds a length of free path

$$l = 8.3 \cdot 10^4 \frac{T^2}{N} \quad (36)$$

and a number of collisions

$$\nu = \frac{u}{l} = \frac{6.7 \cdot 10^5 T^{\frac{1}{2}}}{8.3 \cdot 10^4 T^2} \cdot N = 8.1 \cdot \frac{N}{T^{\frac{3}{2}}}. \quad (37)$$

Table 3 shows for some values of T the corresponding values of the ratio $\frac{\nu}{N}$.

We cannot, however, insert the values of ν thus obtained in the formula (22) and by this means calculate the attenuation of the waves in an atmosphere consisting solely of electrons. In this case, where the colliding particles are perfectly identical, a collision will exert no influence at all on the propagation of the waves, since we have

Table 3. The ratio $\frac{\nu}{N}$ calculated by means of (37). Values of ν for $N = 1.2 \cdot 10^6$.

$T =$	100°	400°	900°	1600°	2500°	3600°	10 000°	250 000° abs.
$\frac{\nu}{N} =$	$8.1 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$6.5 \cdot 10^{-5}$	$3.8 \cdot 10^{-5}$	$8.1 \cdot 10^{-6}$	$6.5 \cdot 10^{-8}$
$N = 1.2 \cdot 10^6$; $\nu =$	$1 \cdot 10^4$	$1.2 \cdot 10^3$	$3.6 \cdot 10^2$	$1.6 \cdot 10^2$	78	46	9.7	$7.8 \cdot 10^{-2}$

$$\left.\begin{aligned} v_{1x}+v_{2x} &= v'_{1x}+v'_{2x}\,; \quad v_{1y}+v_{2y} = v'_{1y}+v'_{2y}\,; \\ v_{1z}+v_{2z} &= v'_{1z}+v'_{2z}\,; \\ \text{and} \qquad v_1^2+v_2^2 &= v_1'^2+v_2'^2\,, \end{aligned}\right\} \quad (38)$$

where v_1 and v_2 are the velocities of the electrons before, and v'_1 and v'_2 their velocities after the collision.

The sum of the "current" components, viz. $-e(v_{1x}+v_{2x})$, $-e(v_{1y}+v_{2y})$, $-e(v_{1z}+v_{2z})$, and of the kinetic energy of two electrons is thus not altered. Radio waves are consequently propagated in an atmosphere consisting solely of electrons without suffering any loss and in the same manner as if there were no collisions at all between the electrons[1].

On account of their unstable character such pure electron "atmospheres" ("layers" or "bands") cannot, however, play any important rôle in the cases of propagation of radio waves here considered. To illustrate this we will consider such a large, plane band of electrons or ions.

The mutual repulsion will cause the thickness of the band to increase and consequently the density of electrons to decrease.

It is easily proved that the density q of the charge within a plane layer, see Fig. 3 part I, decreases with increasing time according to the following formula

[1] [In a letter in "Nature" (February 2, 1929, p. 166) L. H. Thomas has also called attention to the influence which the other electrons and ions, that are present in the neighbourhood of an electron or ion, exert on the length of the effective mean free path of this electron or ion. He does not, however, mention the fundamental difference, with regard to the attenuation of radio waves, between collisions taking place between charged particles of equal charges and equal masses, and collisions in which the two particles have unequal masses or charges (or both).]

$$q_t = \frac{q_0}{1 + 2\pi q_0 \frac{e}{m} \cdot t^2} \text{ [E. S. U.]} \qquad (39)$$

q_0 being the density at the time $t = 0$, and q_t the density t seconds later.

Fig. 3 part II, sections 1, 2 and 3 show the dispersion of a plane homogeneous layer having at the time $t = 0$ a

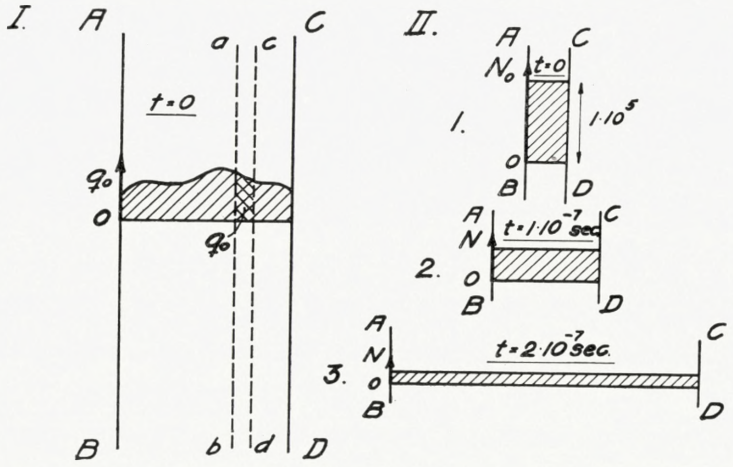


Fig. 3. *ABCD* represent parts of large, plane Bands at Electrons or Ions. In part I q_0 is the Density of the Charge at the time $t = 0$.

density of $N = 1 \cdot 10^5$ electrons per cm^3. Section 2 shows the distribution $1 \cdot 10^{-7}$ sec. and section 3 $2 \cdot 10^{-7}$ sec. later.

From this it appears that a band of electrons having a density of 10^6 can exist only if inside the band there is a positive space charge of practically equal value, and evidently it must be mainly the less mobile positive particles which determine the geometric relations of the band.

If the positive space charge consists of mono-valent positive ions, then the number of "effective" collisions ν is determined simply by means of (37), N being the total density of the positive and negative atomic or molecular

ions, and the attenuation of the wave is found by inserting in (22) the value of ν thus obtained. If the positive and negative ions are poly-valent, then ν, and accordingly also the attenuation, will be even greater.

In order that a 30 m wave shall travel at a slow group-velocity the electron density of the medium must — as is shown in the preceding — be about $1.2 \cdot 10^6$ electrons per cm^3. For a temperature of 900° abs., according to table 3, we then get $\nu = 360$. A wave travelling in such a medium for 10 seconds will, according to (22), suffer an attenuation $S = e^{-\frac{1}{2}\nu t} = e^{-1800}$. For $T = 1600$ abs. we get $S = e^{-800}$.

From the preceding it appears that even if we pay no attention to the attenuation suffered by the waves in consequence of collisions between electrons and neutral air molecules, the radio waves will, nevertheless, in consequence of the collisions between the electrons and the necessarily existing positive ions be so greatly attenuated that the long delayed wireless echoes cannot have travelled a considerable part of the time within an electron-ion-atmosphere giving a very small group-velocity[1].

[1] Even if the long delayed echoes cannot be due to propagation in media having a very small group-velocity, such propagation may play an important rôle in the various methods of determining the altitude of the highest point of the path of radio rays, often called the height of the ionized layer, and may have caused some of the discrepancies between the values which various experimenters have found for this altitude in so far as the discrepancies are not due to "reflections" from various "layers" (See "P. R. W." p. 211). This question is treated of in "P. R. W." pp. 171—178, 209—212, and the theory is further developed by E. V. Appleton (Proc. Phys. Soc. Vol. 41, p. 43—56, 1928) and J. C. Schelleng (Proc. Inst. Rad. Eng., Vol. 16, p. 1471—76, 1928), whose papers will be a great help to the investigation of this problem in the future.

2. The Propagation of Electro-magnetic Waves Along the Boundary Surface between an Ionized and a Non-ionized Part of the Earth's Atmosphere.

Having now shown that the long delayed echoes cannot be due to the propagation of the waves in a space containing so many electrons that the group-velocity is many times smaller than the velocity of the waves in free space, because in such a medium the attenuation will be too great, it may be appropriate to investigate whether the long delays may be due to the fact that the waves are propagated along the boundary between such a medium and either empty space or a non-ionized air space. A smaller attenuation would be possible in either case, since the loss of energy in the ionized part could be compensated for by the field energy in the non-ionized part. Something similar occurs in a very pronounced manner in the propagation of the waves along the surface of the earth.[1] We will therefore now consider a little more closely the propagation of the waves along such a plane boundary-surface.

The boundary-surfaces will, of course, generally be curved but the radii of curvature must at all events be very great if propagation along such surfaces shall be of any significance at all for the cases here considered. Further, the concavity of the boundary-surface must face toward the earth and toward the non-ionized part of space and will thus serve to collect the radiation-energy. The boundary between the conductive and the non-conductive part of space will never be perfectly sharp because some electrons and ions will penetrate into the otherwise non-conductive part. Under such conditions the waves will be refracted and show a tendency to follow the curved boundary-surface.

[1] "P. R. W." chap. III. p. 22 and 29—32.

The conditions existing at a plane boundary-surface will, no doubt, give an approximately correct representation of the actual conditions. Considerable mathematical difficulties would also be met with in the treatment of a propagation along a curved surface, while the problem of propagation along a plane boundary surface — as shown by J. Zenneck[1] — may be solved in a simple manner.

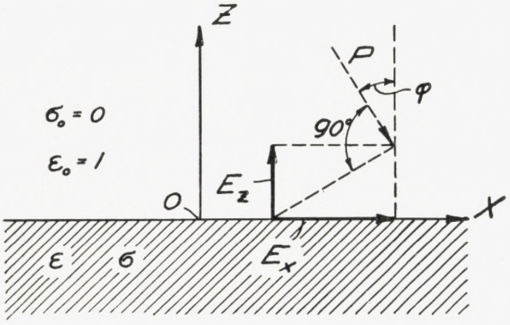


Fig. 4. Propagation of Waves along the Boundary-Surface XY. In the upper Medium the Energy is propagated in the Direction indicated by the Arrow P.

By considering the boundary surface to be an XY-plane and then assuming the plane waves to travel along the plane in the positive direction of the x-axis — see fig. 4 — the attenuation along the boundary surface will be determined by

$$e^{-\gamma_0 x}. \tag{1}$$

If we call the phase-velocity along the surface v then γ_0 and v can be determined by the following equation:[2]

$$\gamma_0 + j\frac{\omega}{v} = j\frac{\omega}{c}\sqrt{\frac{1 + j\frac{\omega}{\sigma}\cdot\frac{\varepsilon}{4\pi c^2}}{1 + j\frac{\omega}{\sigma}\cdot\frac{1+\varepsilon}{4\pi c^2}}} \tag{2}$$

[1] J. Zenneck: Ann. d. Phys. (4) Bd. 23, p. 846, 1907. "P. R. W." Chap. III.
[2] "P. R. W." p. 17 (the symbols used are different).

provided the medium (0) has the dielectric constant $\varepsilon_0 = 1$ and the conductivity $\sigma_0 = 0$ while the corresponding constants for the ionized medium are ε and σ [E. M. U.].

Let the X- and Z-components of the electric field at the boundary-surface be E_x and E_z then we have

$$\left|\frac{E_x}{E_z}\right|_{z=+0} = \left|\sqrt{\frac{j\frac{\omega}{\sigma}\cdot\frac{1}{4\pi c^2}}{1+j\frac{\omega}{\sigma}\cdot\frac{\varepsilon}{4\pi c^2}}}\right| \tag{3}$$

where the index $z = +0$ indicates that the field components shall be taken in the insulated medium but immediately at the boundary-surface $z = 0$.

If $0 < \varepsilon < 1$ and $\frac{\omega}{\sigma}\cdot\frac{\varepsilon}{4\pi c^2} \gg 1$ then (2) and (3) will give

$$\gamma_0 = \frac{2\pi c\sigma}{(1+\varepsilon)\sqrt{\varepsilon(1+\varepsilon)}}, \quad v = c\sqrt{\frac{1+\varepsilon}{\varepsilon}} = u$$

and (4)

$$\left|\frac{E_x}{E_z}\right|_{z=+0} = \sqrt{\frac{1}{\varepsilon}}.$$

Since here there is no dispersion, the group-velocity is equal to the phase-velocity and both are greater than the velocity c in empty space. This is quite natural, since the energy-propagation does not occur along the boundary surface but in a direction P (see fig. 4) which is perpendicular to the resultant of E_x and E_z. If ε is extremely small, then the energy-propagation will take place practically perpendicular to the boundary-surface.

For the attenuation exponent we get (compare equation (10′) in sect. 1)

$$\gamma_0 x = \gamma_0 u t = \frac{2\pi c^2 \sigma}{\varepsilon(1+\varepsilon)} \cdot t$$

$$= \frac{\frac{1}{2} \varkappa \frac{\omega^2 \nu}{\omega^2 + \nu^2}}{\left(1 - \varkappa \frac{\omega^2}{\omega^2 + \nu^2}\right) \cdot \left(2 - \varkappa \frac{\omega^2}{\omega^2 + \nu^2}\right)} \cdot t \cong \frac{\frac{1}{2} \varkappa \nu t}{(1-\varkappa)(2-\varkappa)}, \tag{5}$$

where the last term is correct only for $\nu \ll \omega$.

In order to obtain a small attenuation exponent the smallest possible value of $\varkappa$ should be chosen. If $\varkappa \ll 1$ then for (5) we get

$$\gamma_0 x = \gamma_0 u t = \frac{1}{4} \varkappa \nu t. \tag{5'}$$

We will come back later to the application of this result.

Next we will consider the case where the density of electrons is so great that $\varkappa > 2$, and we therefore have $\varepsilon = 1 - \varkappa \frac{\omega^2}{\omega^2 + \nu^2} < 0$. We then get

$$\frac{\omega}{\sigma} \cdot \frac{\varepsilon}{4\pi c^2} = \frac{\omega^2 + \nu^2}{\varkappa \omega \nu} - \frac{\omega}{\nu} \quad \text{and} \quad \frac{4\pi c^2 \sigma}{\omega} = \varkappa \frac{\omega \nu}{\omega^2 + \nu^2}.$$

For $\nu \ll \omega$ by means of (2) we get

$$\gamma_0 = \frac{\nu}{2c} \cdot \frac{\varkappa}{(\varkappa-2)^{\frac{3}{2}} \cdot (\varkappa-1)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{and} \quad v = c \sqrt{\frac{\varkappa - 2}{\varkappa - 1}} = u. \tag{6}$$

The attenuation exponent will then be

$$\gamma_0 x = \gamma_0 u t = \frac{\varkappa \nu}{2(\varkappa-1)(\varkappa-2)} \cdot t \cong \frac{\nu}{2\varkappa} \cdot t \tag{6'}$$

where the last term holds good for $\varkappa \gg 1$.

Finally, if $\nu \gg \omega$ then

$$\gamma_0 = \frac{\varkappa \omega^2}{4\sqrt{2}\, c \nu}, \quad \nu = c\sqrt{2} = u \tag{7}$$

to which corresponds

$$\gamma_0 x = \gamma_0 u t = \frac{\varkappa}{4} \cdot \frac{\omega^2}{\nu} \cdot t. \tag{7'}$$

For a judgement of the conditions we must know how rapidly the amplitude of the waves decrease in the non-conductive medium and in a direction perpendicular to the boundary-surface.

Using the symbols from fig. 4 this decrease is determined by

$$e^{-r_0 z}, \tag{8}$$

where r_0 and the phase velocity of the waves w in the direction of the Z-axis is determined by[1]

$$r_0 + j\frac{\omega}{w} = j\frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\frac{j\frac{\omega}{\sigma} \cdot \frac{1}{4\pi c^2}}{1 + j\frac{\omega}{\sigma} \cdot \frac{1+\varepsilon}{4\pi c^2}}}. \tag{9}$$

For $\varkappa < 1$ and $\nu \ll \omega$ we consequently get

$$r_0 = \frac{\varkappa \nu}{2c(2-\varkappa)^{\frac{3}{2}}}. \tag{10}$$

The values of r_0 and of the ratio $\left|\frac{E_x}{E_z}\right|_{z=+0}$ and further of $\varphi = \operatorname{arctg}\left|\frac{E_z}{E_x}\right|$ as well as the above obtained results are shown in table 4.

From this table it appears that the attenuation becomes very great for $\varepsilon < -1$ $(\varkappa > 2)$ both for $\nu \ll \omega$ and still more for $\nu \gg \omega$. In both cases it is so great that it is out of question that the corresponding wave-propagation can form the basis of the long delayed echoes. A closer consideration further shows that the attenuation-exponent

[1] "P. R. W.", p. 17.

Table 4. The Attenuation-Exponents for the Propagation of plane Waves along a Boundary-Surface between an Ionized and a Non-ionized Part of Space.

Assumptions $\varepsilon_0 = 1;\ \sigma_0 = 0$			Attenuation exponent $\gamma_0 x = \gamma_0 u t$		Group-velocity along the boundary-surface	Attenuation-constant	$\left\|\frac{E_x}{E_z}\right\|_{z=+0}$	φ
			ν	$\nu = \varkappa\nu_1$	u	r_0		$\operatorname{arctg}\left\|\frac{E_z}{E_x}\right\| = \tan^{-1}\left\|\frac{E_z}{E_x}\right\|$
$0<\varepsilon<1$	$\nu \ll \omega$	$0<\varkappa<1$	$\frac{\varkappa\nu}{2(1-\varkappa)(2-\varkappa)}\cdot t$	$\frac{\varkappa^2\nu_1}{2(1-\varkappa)(2-\varkappa)}\cdot t$	$c\sqrt{\frac{1+\varepsilon}{\varepsilon}}$	$\frac{\varkappa\nu}{2c(2-\varkappa)^{\frac{3}{2}}}$	$\sqrt{\frac{1}{1-\varkappa}}$	$\operatorname{arctg}\sqrt{1-\varkappa} = \tan^{-1}\sqrt{1-\varkappa} < 45°$
	$(\varepsilon \cong 1-\varkappa)$	$0<\varkappa\ll 1$	$\frac{1}{4}\varkappa\nu t$	$\frac{1}{4}\varkappa^2\nu_1 t$	$c\sqrt{\frac{1+\varepsilon}{\varepsilon}} \cong c\sqrt{2}$	$\frac{\varkappa\nu}{4\sqrt{2}\cdot c}$	1	45°
$\varepsilon<-1$	$\nu \ll \omega$	$\varkappa \gg 2$	$\frac{\nu}{2\varkappa}\cdot t$	$\frac{\nu_1}{2}\cdot t$	$c\sqrt{\frac{\varkappa-2}{\varkappa-1}}$			
	$\nu \gg \omega$	$\varkappa > 2$	$\frac{\varkappa\omega^2}{4\nu}\cdot t$	$\frac{\omega^2}{4\nu_1}\cdot t$	$c\sqrt{2}$			

becomes very great within the interval $0 > \varepsilon > -1$ so that this assumption also is out of the question.

We then only have the interval $0 < \varepsilon < 1$ $(1 > \varkappa > 0)$. For $\varkappa \to 1$ and consequently $\varepsilon \to 0$ we have $\gamma_0 u t \to \infty$ while for $\varkappa = \frac{1}{2}$ and $\varepsilon = \frac{1}{2}$ the attenuation-exponent $\gamma_0 u t = \frac{\nu_1}{6} \cdot t$. Taking $\nu_1 = 360$ and $t = 10$ seconds we get an attenuation-factor $S = e^{-600}$ while $\varkappa = \frac{1}{4}$ and $\varepsilon = \frac{3}{4}$ gives $S = e^{-85.7}$ for $t = 10$ seconds. In order to obtain by the waves propagated in this manner the long delayed echoes we must consequently have that $0 < \varkappa < \frac{1}{4}$ and accordingly $\frac{3}{4} < \varepsilon < 1$.

From the table 4 we learn that the attenuation-exponent $\gamma_0 u t$ along the boundary-surface will be the smaller the smaller we have the value of $\varkappa$. We cannot, on the other hand, have $\varkappa = 0$, as in that case we should have no boundary-surface at all and therefore the entire energy of the waves would disappear out into space. We are unable to fix any definite limit for the value of $\varkappa$. However, if the waves must be able to travel several hundred times round the earth, which is necessary in order to obtain echoes up to 10 seconds or even more, then the refractive index $n = 1 - \Delta n$ of the ionized layer must assume such small values that waves leaving the transmitter in a horizontal direction are totally reflected at the boundary-surface. At a still smaller value of the reduction Δn of the refractive index practically all of the energy radiated would proceed out into space and get lost. We therefore must have

$$\Delta n \geq \frac{h}{R} \tag{11}$$

where h is the height of the boundary-surface above the earth and R the radius of the earth.

Since

$$n = 1 - \Delta n \cong \sqrt{\varepsilon} \cong \sqrt{1 - \varkappa} \cong 1 - \frac{1}{2}\varkappa$$

we get

$$\varkappa = 2\Delta n \geq 2\frac{h}{R}. \tag{12}$$

Taking $h = 160$ km and $R = 6400$ km we find by means of (11) and (12) that $\varkappa \geq \frac{1}{20}$ and the corresponding value of the attenuation-exponent for $t = 10$ seconds, is, according to table 4.

$$\gamma_0 u t = \frac{1}{4}\varkappa^2 \nu_1 t = 2.25 \tag{12'}$$

for $\nu_1 = 360$. The attenuation-factor will then be $S = e^{-2.25}$.

This attenuation is so small that it will be of no importance in the case here considered; and therefore such a manner of propagation would appear to be a solution of the question and may be so for ionization bands in free space, see sect. 4 below. We shall, however, immediately show that this is not the case for a wave travelling some hundreds of times round the earth. To realise this we must, however, consider the field energy in the non-conductive medium during the wave-propagation in question. According to table 4 the attenuation constant r_0 [compare (8) and (10)] for $\varkappa = \frac{1}{20}$ and for $\nu_1 = 360$ is

$$r_0 = \frac{\varkappa^2 \nu_1}{4\sqrt{2} \cdot c} = 5.3 \cdot 10^{-12} \left[\mathrm{cm}^{-1}\right] = 5.3 \cdot 10^{-7} \left[\mathrm{km}^{-1}\right]$$

and for $\varkappa = \frac{1}{4}$

$$r_0 = 1.3 \cdot 10^{-5} \left[\mathrm{km}^{-1}\right].$$

In the derivation of Zenneck's formulae for wave-propagation along a plane surface, the non-conductive space

is assumed to be of infinite height perpendicular to the boundary-surface. The total electromagnetic field energy in this space is equal to the field energy of a layer of the height H_0 with a uniformly distributed field having all over the same intensity as that found at the boundary-surface, where H_0 is determined by

$$H_0 = \int_0^\infty e^{-2r_0 z} \cdot dz = \frac{1}{2r_0}. \qquad (13)$$

For $\varkappa = \frac{1}{20}$ we have $H_0 = 9.4 \cdot 10^5$ km, and for $\varkappa = \frac{1}{4}$ we have $H_0 = 3.8 \cdot 10^4$ km. If we assume the boundary-surface to be at a height of 160 km above the earth, the total energy will be respectively $\frac{940 \cdot 10^3}{160} = 5900$ and $\frac{38 \cdot 10^3}{160} = 240$ times smaller than assumed. The effective attenuation will, therefore, be very much greater than the value 2.25 according to (12′).

The conditions are rather complicated, partly owing to the fact that the boundary-surface is not plane but spherical, and partly owing to the presence of the earth surface. We cannot therefore directly infer that the above found values of the attenuation-exponents, namely, $\gamma_0 u \cdot t_0 = 85.7$ and 2.25 should be multiplied respectively by $\frac{1}{2} \cdot 240 = 120$ and $\frac{1}{2} \cdot 5900 = 2950$ which would raise their values to respectively 10280 and 6700. The correct figures are, however, not essential in this connection but only the fact, which we can easily derive, that the attenuation with this manner of propagation would be so great that a wave-propagation subject to such conditions cannot form the basis of the long delayed echoes.

If the waves were propagated in that manner, then the longer waves, as f. inst. 60 and 90 m, would at all events

be propagated with a smaller attenuation and consequently give longer delays. Further, echo should generally be obtained after each passage round the earth. Both of these consequences are contradictory to experience and we consequently consider it as impossible that the long delayed echoes are produced in that manner.

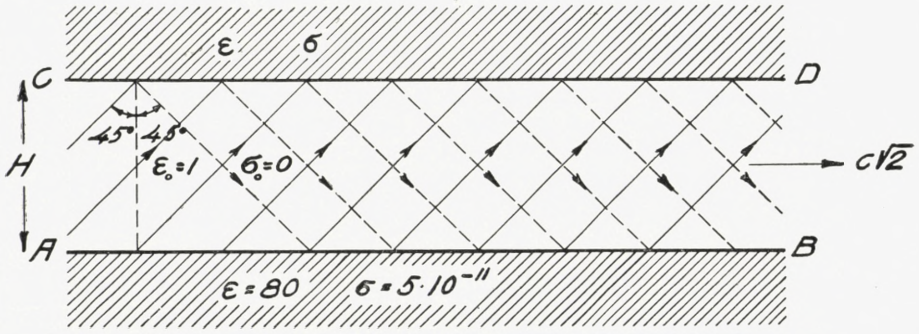


Fig. 5. Schematical representation of the Propagation of Radio Waves between the Surface A—B of the Earth and an ionized Layer C—D. Assuming the Height H to be infinitely great the Waves would travel in the Direction shown in full drawn Lines forming an Angle of incidence $\varphi \cong 45°$ at a very small Value of $\varkappa$.

This result is also verified by a consideration of fig. 5 where the full drawn lines show the direction of the energy-propagation under the assumption that within the limited layer between the earths surface A—B and the boundary-surface C—D the propagation occurs in the same manner as in unlimited space. The actual propagation will evidently suffer very great losses partly by reflection — at an angle of incidence of about 45°[1] — from the ionized layer, partly by reflection of the wave from — and its propagation along — the surface of the earth.

The most favourable case would be if the propagation occurred between a perfectly even ocean-surface and a per-

[1] Compare "P. R. W ", p. 140.

fectly conductive outer shell at a height h ($\cong$ 160 km). If we further assume the wave-energy to be uniformly distributed between the earth's surface and the outer shell, then at $\omega = 6.10^7$ ($\lambda \cong 30$ m) we should get an attenuation-constant γ_0 with a value of[1]

$$\gamma_0 \cong \frac{5 \cdot 10^{-3}}{h} \cong 3.1 \cdot 10^{-5} \left[\text{km}^{-1}\right].$$

For $x = 3 \cdot 10^6$ km corresponding to an echo-period of 10 seconds we get $\gamma_0 x = 93$. The actual attenuation-exponent will, no doubt, be considerably greater.

A propagation such as this would only attain a sufficiently low attenuation if the height h were very great — at all event so great that the ionized layer should be located entirely outside the earths atmosphere[2].

On the other hand, a propagation in the manner here considered, and repeated reflections from the surface of the ionized layer contribute in a great measure to the remarkably efficient transmission of short waves in the earths atmosphere which we know from experience. We have in fact that while the direction of the wave-ray in the non conductive medium forms the angle $\psi_0 = 90° - \varphi$ with the boundary surface, where

$$tg\,\psi_0 = \left|\frac{E_x}{E_z}\right|_{z=+0} \cong \sqrt{\frac{1}{\varepsilon}}, \tag{14}$$

the ray will in the ionized medium form an angle ψ with the boundary surface, where

[1] "P. R. W.", p. 32, fig. III 9.

[2] With regard to the limit of the earth's atmosphere we may refer to A. Veronnet: Constitution and Evolution de l'Univers, p. 153 (Paris 1927).

$$tg\,\psi \cong \sqrt{\varepsilon}\,, \qquad (15)^1$$

so that $\psi \ll \psi_0$ when $\varepsilon \ll 1$.

For refraction, the direction of the wave-ray in the two media will be determined by

$$\sin(90^\circ - \psi_0) = \sqrt{\varepsilon} \cdot \sin(90^\circ - \psi). \qquad (16)$$

In both cases there is thus a pronounced tendency to transfer the electro-magnetic energy from the non-conductive medium to the ionized medium, and further, for the direction of the wave-ray in the latter to become parallel to the boundary-surface. And this tendency must exist even if the transition from the one medium to the other may not be quite sharp but changes gradually.

The well known far-carrying ability of the short waves may thus be satisfactorily explained by means of the propagation here discussed, but this manner of propagation does not afford an explanation of the long delayed echo signals.

3. The Propagation of Radio Waves in a Space Between an Upper Layer, having a Sharply defined Lower Boundary, and the Surface of the Earth.

This problem has partly been treated in the preceding but must be considered a little more closely. A ray SP — see fig. 6 — leaving the transmitter S strikes at the point P a part of the upper boundary-surface which is not quite concentric with the earth's surface but having such

[1] "P. R. W.", p. 18, table 1.
[2] "P. R. W.", p. 197—200.

an acclivity that the reflected ray PQ does not come quite down to the earth. If the upper boundary-surface taken as a whole is otherwise a spherical shell concentric with the earth's surface, then such a ray may travel on in the manner referred to without ever returning again to the earth. If the intervening space is perfectly non-conductive then the rays may travel round the earth several times since comparatively little attenuation will in general be suffered at each reflection from the upper boundary-surface. The number of reflections a during a complete circumscription is

$$a \geqq \pi \sqrt{\frac{R}{2h}}. \qquad (1)$$

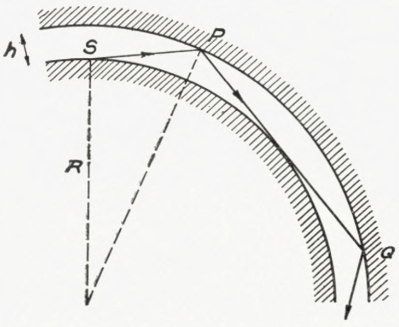


Fig. 6. Schematical Representation of a possible Path of a Ray in the Non-conductive Space between an Upper, Ionized Layer and the Surface of the Earth.

If the boundary-surface is 100 km above the earth and if the radius of the earth is $R = 6400$ km then $a \geq 17.8 \cong 18$. The height can hardly be estimated as more than 100 km, since otherwise we should have to reckon with a comparatively strong ionization in the intervening space.

To simplify the case we will consider the losses by reflection at the upper boundary to be negligible. In that case the ray in fig. 6 will be able to travel very great distances with very small losses; however, in that case we do not receive any signals.

If signals are to be received at the earth's surface we may as the simplest case assume that after each reflection from the upper layer the ray returns to the earth, which

will be at least 18 times during each circumscription of the earth. The ray may then be either reflected from the earth's surface at an angle of incidence very little less than 90°, or it must just graze it. In the first case the amplitude will decrease in the ratio of about 0.8[1]. In the last case the ray will travel at least about 16 km along the surface of the earth corresponding to that the earth "dips" 5 m inside of the ray. In this manner we get for each reflection an attenuation-factor[2] of about $e^{-0.3}$. One circumscription of the earth gives thus an attenuation of respectively $0.8^{18} = 10^{-1.75}$ and $e^{-5.4} = 10^{-2.35}$. After 100 circumscriptions the attenuation would be respectively 10^{-175} and 10^{-235}.

If we assume that reception is possible within a zone of 40 km at each reflection from, or grazing along, the earth's surface — according to the assumption made above this width may hardly be estimated at a higher value — then the probability that a signal is received at a given place during one circumscription is equal to $\frac{40 \cdot 18}{40.000} \cong \frac{1}{55}$.

This probability is of the right order of magnitude since, if a certain signal is giving an echo at all, it very often gives two or more[3]; and for 110 circumscriptions we shall then actually have a probability of getting two signals.

On the other hand, the above calculated attenuation is

[1] "P. R. W.", p. 132—135, fig. VIII, 11—18.

[2] "P. R. W.", p. 19, fig. III, 2.

[3] B. v. d. Pol: l. c. Of a series of 11 long delayed echoes observed in Oslo the three gave only one echo, six gave two echoes and two gave three echoes. This gives an average of $\frac{21}{11} \cong 2$ echoes for the cases where echoes are obtained at all. The present experimental material is, however, too small to justify a definite conclusion with regard to the average number. In the here considered observations the average of delay was 16 seconds; the longest being 30 seconds, the shortest about 3 seconds.

unreasonably great. The attenuation-exponent should be reduced to at least $\frac{1}{50}$ of its value, and consequently also the number of reflections or grazings at the surface of the earth should be reduced to $\frac{1}{50}$ of that assumed above in order to get a reasonable attenuation. In that case, however, the probability that a signal will give two successive echoes is reduced also to about $\frac{1}{50}$ which is in contradiction to the available experimental material.

Even though the above considerations may not prove the impossibility of obtaining long delayed echoes in the manner last referred to, they show, at all events, that such a probality is extremely small. And another circumstance is decidedly against such a probability.

The losses due to the reflections at both the upper boundary-surface and at the surface of the earth, or by grazing along the earths surface, will decrease with increasing wave-length. Somewhat longer waves, as f. inst. 60 or 90 m, should consequently show extraordinarily long ranges under such conditions as are considered here. Two circumstances may, however, possibly counteract the longer range of the longer waves: Due to the lower frequency the rectilinear radiation would be less pronounced. This, however, is again compensated by a more regular reflection of these longer waves at the uneven surface of the earth. The second circumstance is the attenuation caused by the presence of ions or electrons in the intervening space hitherto considered perfectly non-conductive. No doubt, such ions are present and they will attenuate the longer waves most. The attenuation-constant may namely in this case be determined by[1]

[1] "P. R. W.", p. 121 (8a).

$$\gamma_0 = N \cdot \frac{2\pi e^2}{mc} \cdot \frac{\nu}{\omega^2 + \nu^2}, \qquad (2)$$

which for the 60 m wave will be at most 4 times, and for the 90 m wave at most 9 times greater than for a 30 m wave. Since all the other attenuations, under the conditions postulated, are smaller for the 60 and for the 90 m wave than for a 30 m wave, then the 60 m wave must have a range of at least $\frac{1}{4}$, and the 90 m wave at least $\frac{1}{9}$ that of the 30 m wave. If the latter is able to travel round the earth f. inst. 100 times, then the longer waves should be able to do so at least 25 and 11 times respectively. Any such feature has, as far as the writer is aware, never been observed. In all of the cases where complete circumscription of the earth has been observed the wave-length was between 15 and 25 m.

Presumably therefore we may consider it as an established fact that the long delayed echoes are not obtained in the manner last referred to.

Also, presumably, we have now tried every conceivable possibility of explaining the long delayed echoes by means of the propagation of radio waves within the earth's atmosphere.

4. The Reflection of Radio Waves From — or Propagation Along — Bands of Ions out in Space.

Since, according to the preceding, the long delayed echoes cannot arise either by the propagation of radio waves within the earths atmosphere, or by the waves travelling outside the latter in a medium so strongly ionized that the group-velocity approaches zero, they must be due to the fact that the waves have travelled very great

distances outside the earth's atmosphere. I shall not enter too deeply into the astro-physical problems connected with the present case but shall only consider some of the relevant wave propagation problems.

The first problem in that respect is: which radio-waves are able to penetrate the earth's atmosphere and proceed

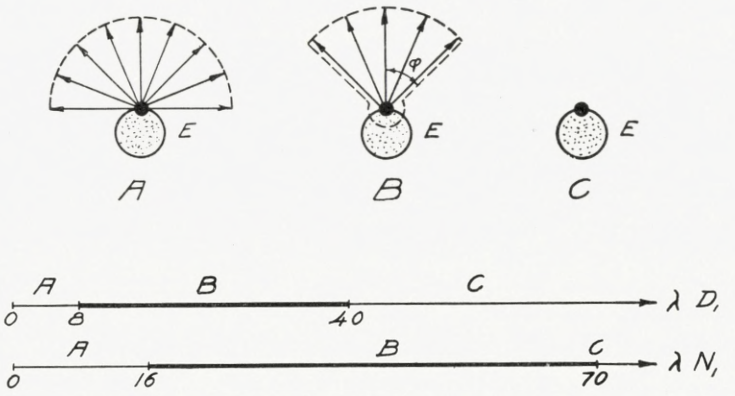


Fig. 7. All Wave-lengths within the Interval C (D_1 represents the Conditions at Noon, N_1 the Conditions at Midnight; about 40° Northern Latitude) cannot penetrate out to Space but are refracted or reflected back to the Earths Surface. All Waves within the Interval A penetrate the atmosphere and go out into Space. Within the Interval B it depends on the angle of ascent of the Wave whether it leaves the Atmosphere or is reflected back again to the Earth's Surface.

out into space? This question is thoroughly treated elsewhere[1], and according to what is set forth there we assume — see fig. 7 — that all waves shorter than about 8 m will always penetrate out into space with comparatively small attenuation. At midnight this will be the case for all waves up to about 16 m. All waves longer than 40 m are completely refracted or reflected back to the earth at noon, and at midnight all waves longer than about 70 m. The given

[1] "P. R. W.", chap. XI especially section (i), p. 214—218. See also "Radiofoniens Aarbog 1929", p. 16—20 (1928, Copenhagen).

limits are, however, not fixed values but vary according to the varying state of ionization of the upper atmosphere.

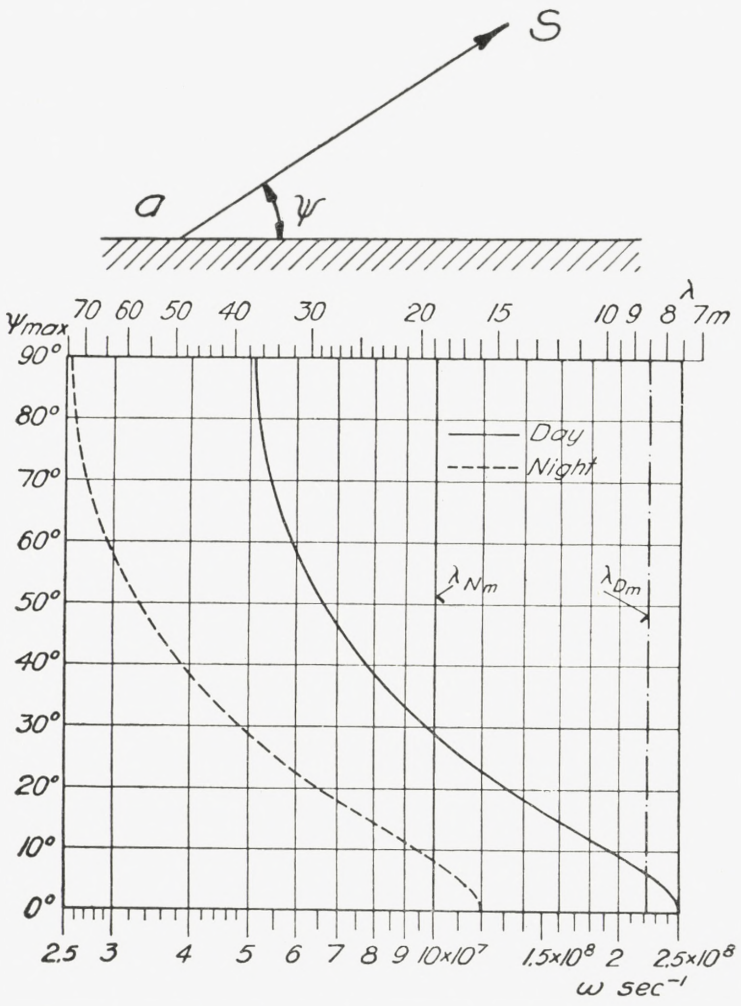


Fig. 8. The Earth Angle ψ_{max} as Function of the Wave-length λ. The full drawn Curve represents the Conditions at Noon, the dotted Curve at Midnight.

All experimental data indicate, however, that the figures given are reasonable mean values.

For waves between 8 and 40 m at noon it will consequently depend upon their angle of ascent ψ (see fig. 8)

whether they penetrate out into space or return to the earth. The greatest angle of ascent at which a wave does not penetrate out into space is called ψ_{max}, and the dependency of this angle on the wave-length at noon is shown in the full drawn curve in fig. 8 while the dotted curve shows the same relation at midnight. These curves also depend of course on the state of ionization in the upper atmosphere, but represent reasonable mean values.

According to the above, the long delayed echoes can arise only with waves shorter than 70 m. Waves longer than 70 m can generally neither penetrate out into space nor from the outside penetrate the upper ionized layer and come down to the earth.

The relations for these long waves are indicated in part *C* fig. 7 where *E* indicates the earth and the black point the transmitter. No wave-rays go from the transmitter out to space.

The relations for very short waves are indicated at *A*. Here emission occurs to the whole of the hemisphere which has for lower boundary the tangential plane to the surface of the earth at the point of transmission.

Of most interest are the relations within the active short-wave interval *B*. Here the emission to space occurs within a cone having the apex angle

$$\varphi = 90^\circ - \psi_{max}. \qquad (1)$$

If the transmitter radiates with equal strength in all directions then the ratio between that fraction η which penetrates out into space and the total radiation within the whole hemisphere will be determined by

$$\eta_1 = 1 - \cos\varphi = 2\sin^2\frac{\varphi}{2}. \qquad (2)$$

If the radiation occurs from at vertifical, linear aerial the length of which is small in comparison to the wave-length then the radiation intensity is proportional to $\sin^2\varphi$ and we then get[1]

$$\eta_2 = 1 + \frac{1}{8}\cos 3\varphi - \frac{9}{8}\cos\varphi . \qquad (3)$$

In fig. 9 are shown the values of η_1 and η_2 as functions

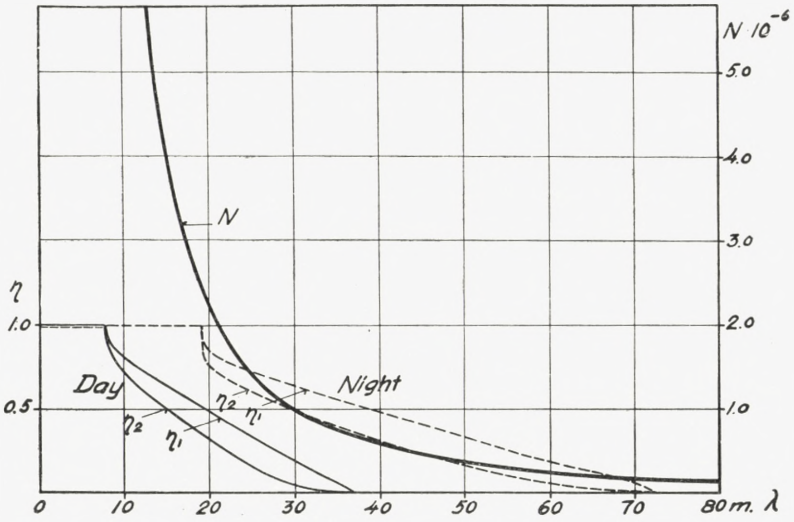


Fig. 9. The Values of the Constants η_1 and η_2 at Day and at Night, calculated on the Basis of fig. 8. The N-curve shows the Values of N calculated by means of Equation (4).

of the wave-length λ. Corresponding values of λ and ψ_{max} are taken from fig. 8 and then φ is found by means of equation (1).

[1] Beside the direct radiation to space calculated by means of (2) and (3), where the wave-rays out in space proceed in nearly the same direction as the one at which they left the transmitter, a more or less regular radiation will take place from — and in a direction nearly parallel to — the upper surface of the ionized layer. This radiation is mainly due to those rays which leave the transmitter at an earth angle in the vicinity of ψ_{max}. Rays may be emitted from any point of the upper surface of the ionized layer on wave-lengths within the interval B fig. 7 but the intensity of such rays is generally rather small.

From Fig. 9 it appears that at wave-lengths appreciably more than 40 m, η_1 and η_2 decrease to very small values. Above 30 m the radiation out to space will consequently be comparatively very small, and it appears from the figure at all events that the probability that waves may penetrate out into space in a favourable direction decreases rapidly with increasing wave-length for waves from about 30 m and upwards.

On the other hand, we have shown above that for total reflections at normal incidence of a 30 m wave a density of electrons of about $N_0 = 1.2 \cdot 10^6$ per cm^3 is necessary. At other wave-lengths the necessary density of electrons is determined with an accuracy sufficient in this connection by

$$N = N_0 \left(\frac{30}{\lambda}\right)^2 \cong 1.2 \cdot 10^6 \left(\frac{30}{\lambda}\right)^2. \qquad (4)$$

The N-curve in fig. 9 shows the values of the density of electrons determined in this manner, and we see that these values increase rapidly with decreasing wave-lengths. The probability of finding a band of ions having a density of electrons equal to, or greater than N is of course smaller the greater the value of N.

From the preceding it appears that there must be a certain wave-length for which the probability of getting long delayed echoes is the greatest, and from figs. 7 and 9 we may draw the conclusion that this most favourable wave-length must be about 30 m; but the possibility of course exists that echoes may be observed on somewhat shorter as well as on somewhat longer waves; but to the best of our knowledge, long delayed echoes so far have been observed only on waves of about 30 m.

If we were to judge solely from fig. 9 we would be apt

to assume that a somewhat longer wave, f. inst. about 40 m, would be the most favourable for the observation of echoes. By calculating the η_1- and η_2-curves we have, however, not considered the loss suffered by the waves by their passage through the ionized part of the upper atmosphere and since this loss increases with increasing wavelength, the said curves for the effective radiation out to space should decrease somewhat more rapidly than shown in fig. 9.

Another circumstance of some importance in this connection may be mentioned. All of the preceding considerations are based upon a state of ionization of the atmosphere which is assumed by the writer in consequence of the experimental material at hand with regard to the propagation of radio waves in general. Considering this very comprehensive material there is some reason to believe that the ionization-distribution assumed as a whole is approximately correct from the earth's surface up to the altitude of maximum ionization *i. e.* up to about 130—150 km. As to the density of electrons and the conductivity above that height where the ionization is maximum, our ordinary terrestrial experience with propagation of radio waves is unable to give any information. The density of electrons at greater heights may consequently very well exceed somewhat the values indicated in "P. R. W.". Hitherto it has been possible only to judge about the state of ionization in these regions above the altitude of maximum ionization by means of multiple echoes of short delays[1] and by means of the terrestrial magnetic conditions[2]. The investigation of the ionization of these very high layers

[1] "P. R. W.", p. 209—212.

[2] [The bearing of the magnetical evidence on the value of the total ionization of the atmosphere is discussed in a valuable paper by S. CHAPMAN just published ("On the Theory of the Solar Diurnal Variation of

may possibly in the future profit by the experiences gained from the long delayed echoes.

With regard to the character and the location of the bands of ionization which cause the echoes we may just mention that presumably they may be divided into two groups, namely, those along which the waves are propagated, and those from which the waves are reflected.

Of the first kind are presumably those bands of electrons which according to STÖRMER are due to the invasion of electrons into the magnetic field of the earth; see f. inst. fig. 10. As long as it is a question of relatively few electrons only, the classical work of STÖRMER offers the necessary information with regard to the form of the tracks possible, and to the bounding of those spaces to which such tracks are limited. Above we have shown, however, that in those bands or layers which may be of importance for the phenomena here considered of the propagation of radio waves, the density of electrons is so great that the electrostatic forces will prevent the development of pure electron-bands or of dense bands consisting exclusively of ions of one sign. In the ionized bands which are effective echo-reflectors the positive and the negative space charges

the Earth's Magnetism", "Proc. Roy. Soc." (A). Vol. 122, p. 369—386, 1929). This author comes to the conclusion that the total ionization required from a magnetical point of view is of the same order of magnitude as that assumed by the writer in "P. R. W.", the magnetic evidence indicating a somewhat higher value. CHAPMAN adheres to the "dynamo" theory eventually combined with the "drift current theory" which he suggests in the above mentioned paper. Upon numerical considerations he concludes that the "diamagnetic" theory of ROSS GUNN ("Phys. Rev.", Vol. 32, p. 133—141, 1928) can hardly be right. It may be added that N. BOHR ("Studier over Metallernes Elektronteori", Chap. IV, Copenhagen 1911) has proved that such a diamagnetic effect does not exist. The remarks of R. GUNN (l. c. p. 136) do not meet the main points of BOHR's arguments and do not invalidate his general conclusions.]

must be of nearly equal value, *i. e.* the resulting space charge must be comparatively small. Such a band of ions will also have a tendency to follow the tracks calculated by Störmer, and the shape of the track and the velocity will in the main be determined by the heavy ions.

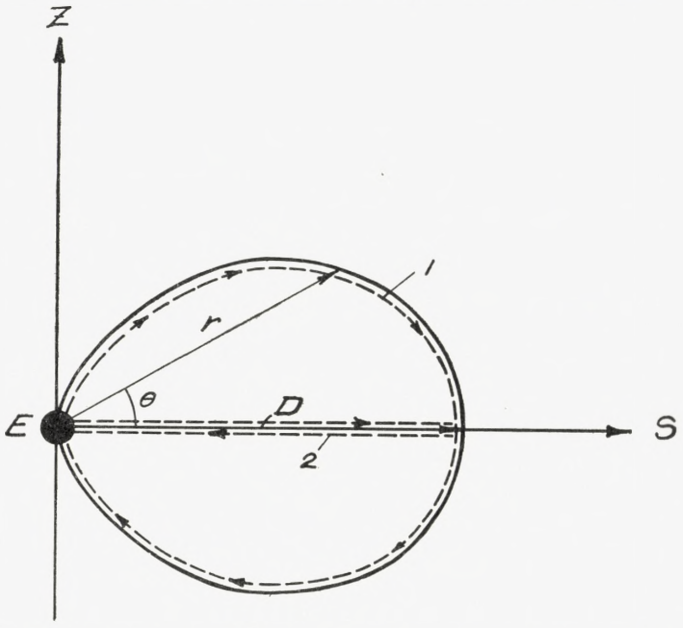


Fig. 10. The full drawn Curve indicates the inner Limits of the Paths of charged Particles according to Equation (5). *E* represents the Earth with its magnetical axis along the *Z*-axis. The dotted Curves 1 and 2 indicate the two Echo-Tracks possible. The direction *S* pointing toward the Sun.

In fig. 10 we have shown as an example the boundaries of the tracks of the corpuscular rays in a particular case for which the equation of the bounding-curve is [1]

$$r = \frac{\cos^2\theta}{1+\sqrt{1+\cos^3\theta}} \cdot \sqrt{\frac{M}{\frac{cm}{e}\cdot U}} \qquad (5)$$

where r is the radius vector, $\left(\frac{\pi}{2}-\theta\right)$ its angle with the

[1] C. Störmer, Arch. sc. phys. et nat. t. XXIV, p. 129, 1907.

magnetic axis Z of the earth. $M = 8.6 \cdot 10^{25}$ = the magnetical moment of the earth, $c = 3 \cdot 10^{10}$ cm sec.$^{-1}$ = the velocity of light in empty space, m and e the mass and the charge of the ion [E. S. U.].

According to STÖRMER the bounding-surfaces which may give long delayed echoes constitute the boundary-surfaces between those parts of space into which the ions in question may penetrate at a given velocity, and those parts of space into which these ions cannot come. Such boundary surfaces may be efficient as guiding planes for a propagation of radio waves, and such a propagation is indicated by the dotted curve 1 in fig. 10.

For such a propagation along a band of electrons or ions, which connects the northern and southern polar areas, and which has very great radii of curvature, only a comparatively small density of electrons is demanded and, according to table 4, the propagation may occur with comparatively small losses.

The other manner of obtaining echoes is indicated by the track 2 in fig. 10. Here the wave-ray is reflected from the bounding-surface and returns to the surface of the earth. This manner of propagation may occur with only very little attenuation, but demands in the bounding surface the density of electrons determined by equation (4).

These bands of ions, formed by the magnetic field of the earth, presumably play an important rôle in the production of wireless echoes up to 30 seconds and possibly even up to 60 seconds, as was originally suggested by STÖRMER[1,2].

[1] C. STÖRMER: "Nature", Vol. 122, p. 681, 1928; "C. R." tome 187, p. 811, 1928.

[2] For this kind of echo the probability of obtaining good echo signals will, as shown by STÖRMER ("Nature", Vol. 123, p. 16, 1929), depend

But there is also the possibility that outside that space in which the magnetic field of the earth exerts its influence in this manner, bands of ions having sufficient density of electrons may attain such forms that they act as reflectors which after one or more reflections return the radio waves to the earth. If a wave-ray is to return to the earth with

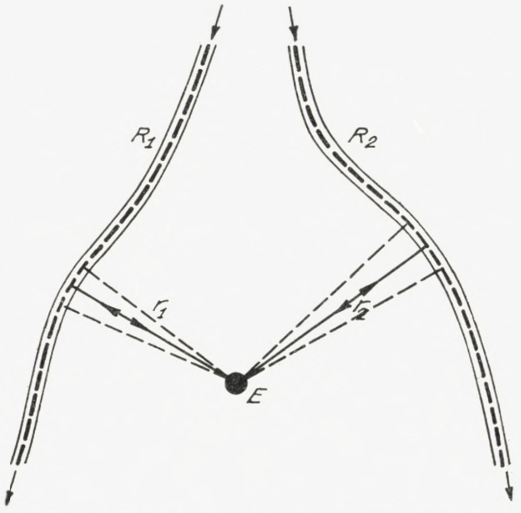


Fig. 11. Two curved Ionization-Bands acting as Concave Mirrors at the Places indicated. E represents the Earth.

sufficient intensity after a single reflection from a very distant ionization-band the centre of the curvature of that band must necessarily be located at or near the earth. Such curvatures may partly be due directly to the influence of the earth's magnetic field and, outside that space where the latter appreciably influences the ionization-bands, partly to the electric field from charges directly on the earth and particularly from such charges which may be

upon the angle between the magnetic axis of the earth and the direction to the sun, being greatest when these two directions are at right angles to each other. [The latest evidence seems to be in agreement with Störmer's prediction.]

"arrested" by the magnetic field of the earth. Such bent ionization-tracks are outlined in fig. 11.

Long delayed echoes may further be obtained in the manner indicated in fig. 12, where R_1 and R_2 are two bands of ions extending from the sun and which at *a* and *c* reflect a wave-ray coming from the earth *E*. Between *a* and *c* the wave-ray traverses the curved path *abc* the curved form of which is due to increasing density of electrons in the direction toward the sun.

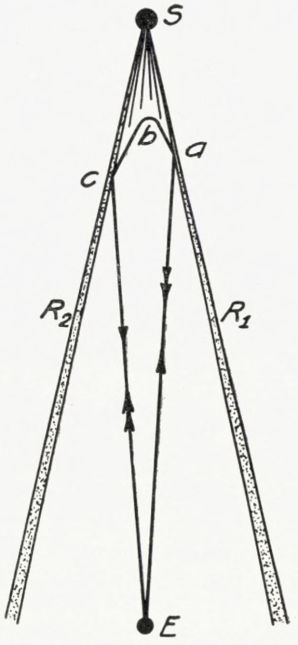


Fig. 12. Schematical Representation of a possible Manner of obtaining Echoes after two Reflections, at *a* and *c*, and of a curved Path *abc* of a Wave-Ray between the two Points of Reflection. *E* represents the Earth.

Since, generally, the bands of ions are not perfectly electrically neutral they will mutually act upon one another, thus forming more or less curved bands. In this case the centre of curvature will, however, in general not be located near the earth and consequently the bent part of the band will not be efficient in producing echoes. If, however, the radiation from the earth is emitted at a comparatively great space-angle an exceedingly large space within our solar system will be searched and consequently the probability of finding a favourable constellation may be not altogether vanishingly small, although such echo-phenomena presumably are rather seldom.

In consequence of the above considerations the writer therefore anticipates that in the future, as the study of the echoes is carried on more systematically and on a more extensive scale there will be occasionally reported echoes

of very long delays, possibly up to 10 to 15 minutes or even more[1].

From the considerations set forth in this paper, it presumably appears that:

(1) Echoes delayed more than 10 seconds cannot be due to the propagation of radio waves entirely within the atmosphere of the earth, nor to a propagation of the waves outside this, in a medium so densely crowded with electrons that the group-velocity decreases to such small values that the distance travelled will be comparatively short.

(2) Echoes delayed up to 30 (possibly to 60) seconds are probably due to propagation along — or reflections from — "STÖRMER bands" of electrons within the magnetic field of the earth.

(3) Occasionally echoes may be obtained with such great delay that those bands of ions to which the echoes are due must be located at such great distances from the earth (more, for example, than 40.000.000 km), that they are outside the space in which the magnetic field of the earth exerts any appreciable direct influence.

[1] This prediction, set forth some time ago by the writer ("Radiofoniens Aarbog 1929, p. 22—24, October 1928 — the above figs. 8, 11 and 12 are taken from this paper) has received an unexpectedly quick confirmation, since in a letter dated February the 2nd 1929 Mr. JØRGEN HALS of Oslo communicates that he has observed echoes up to 4 min. 20 sec. corresponding to a path-length of 78.000.000 km. This observation — if correct — confirms the above considerations, namely, that the long delayed echoes are not due to propagation entirely within the earth's atmosphere, and further that echoes may occur with such long delay that they must be due to ionization-bands located outside that space in which the magnetic field of the earth directly exerts its influence. [Another echo, having a retardation of 3 min. 15 sec. was observed by Mr. HALS February 14, 1929.]

Forelagt paa Mødet den 8. Februar 1929.
Færdig fra Trykkeriet den 31. Maj 1929.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **IX**, 6.

FORTSETZUNG UND ABSCHLUSS DER LIBRATIONEN UM L_2 UND L_3 IM RESTRINGIERTEN DREIKÖRPERPROBLEM (PROBLÈME RESTREINT)

VON

ELIS STRÖMGREN

MIT 1 TAFEL

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1929

Die vorliegende Abhandlung enthält die numerischen Resultate der Kopenhagener Untersuchungen über die Fortsetzung der Librationen um L_2 (bezw. L_3) im problème restreint.

Die ersten Arbeiten über diese Bahnklasse liegen in drei Abhandlungen von C. Burrau (A. N. 3230 und 3251) und T. N. Thiele (A. N. 3289) in den Jahren 1894—95 vor, die sich die Auffindung der Ejektions-Grenzbahn der genannten Librationen und die Darstellung dieser Grenzbahn durch Fouriersche Reihen als Endziel gestellt hatten. Der erste Teil dieser Aufgabe (die Auffindung der Grenzbahn) wurde von Burrau gelöst (A. N. 3251), der zweite Teil (die Darstellung der Grenzbahn durch Fouriersche Reihen) wurde von Thiele (A. N. 3289) in Angriff genommen und eine Reihe von Jahren später (1913) in der Kopenhagener Publ. No. 14 vom Unterzeichneten, im Verein mit Burrau, gelöst.

Als es sich während unserer Arbeit allmählich herausgestellt hatte, dass eine Ejektionsbahn nicht, wie man früher geglaubt hatte, unbedingt definitiv auf kompliziertere Bahnen führt, habe ich die Untersuchung der Librationen um L_2 und L_3 wieder aufgenommen (s. »Tre Aartier Celest Mekanik paa Köbenhavns Observatorium« pag. 35 und »Unsere Kenntnisse über die Bewegungsformen im Dreikörperproblem« pag. 237 und Fig. 2 auf der dieser Abhandlung beigefügten grossen Tafel). In der letzterwähnten Ar-

beit, die in »Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften« Band IV (Springer 1925) erschienen ist, wurden die Hauptresultate unserer Untersuchung kurz skizziert: Nach der Ejektionsbahn folgt eine Bahn mit Schleife; diese Schleife erweitert sich bei der weiteren Verfolgung der Entwickelung, während die Bahn selber kleiner wird. Allmählich kommen wir zu Bahnen, wo Bahn und Schleife beinahe gleich sind, und schliesslich fallen Bahn und Schleife zusammen. Von jetzt an geht die Entwickelung so vor sich: Die Bahn wird zur Schleife und die Schleife geht in die Bahn über; das Ganze vollzieht sich jetzt in umgekehrter Reihenfolge, und die Entwickelung endet wieder im Librationspunkt, wo sie einst angefangen hatte. Die ganze Bahnklasse stellt sich also als eine in sich geschlossene Klasse heraus.

Die vorliegende Abhandlung soll die numerischen Resultate der ganzen Untersuchung geben. Es liegen insgesammt 28 gerechnete Bahnen vor, von denen eine (Bahn 28) schon beim Beginn der ganzen Arbeit gerechnet wurde und aus dem Rahmen der übrigen Bahnen herausfällt. Der Vollständigkeit wegen wird diese Bahn hier (doch nicht auf der Zeichnung) mitgenommen.

An der Arbeit haben die folgenden Herren teilgenommen: Oberlehrer Bennedsen (Helsingör), Admiral Korsakoff (Kopenhagen), Aktuar Lökkegaard (Kopenhagen), Assistent Möller (Kopenhagen), der auch die Zeichnungen zu den Figuren ausgeführt hat, Assistent Axel Nielsen (Kopenhagen), Dr. Noteboom (Rathenow), Hauptmann Rosenlöv (Kopenhagen), Dr. Schütte (Frankfurt a/M), Dr. Stobbe (Neubabelsberg), und die Damen Frl. Dr. Güssow (Neubabelsberg) und Frl. Mackeprang (Kopenhagen).

Die Bahnen sind im folgenden gruppenweise (7 Gruppen)

zusammengestellt. Die Rechnung ist im allgemeinen in ξ, η ausgeführt worden, in einigen Fällen (die Bahnen 1—5 und 28) in den Thieleschen Koordinaten E, F (in diesen Fällen wurde nachher in ξ, η verwandelt). Von den Bahnen sind 25 direkt gerechnet, 3 (die Bahnen 2, 21, 26) interpoliert. Die Koordinaten werden im allgemeinen mit der gerechneten Anzahl Dezimalstellen gegeben. Auf die Figuren sind nur die periodischen Bahnen eingezeichnet worden. Bei den Gruppen II und III haben wir es nicht für nötig gehalten, die rein periodische Bahn zu berechnen.

Observatorium Kopenhagen, März 1929.

Elis Strömgren.

Übersicht über die gerechneten Bahnen.

Gruppe	No.	ξ_0	η_0'	K (Die Jac. Konst.)	Bemerkungen	
I	1			7.39	Periodisch	Bahnen 1—5 in E, F gerechnet. Bei allen fünf war $E_0 = 0$, $F_0 = +0.6$, $F_0' = 0$.
	2			7.39875		
	3			7.40		
	4			8.00		
	5			8.70		
II	6	$+1.6$	-3.4	7.41026		$\xi_0' = 0$ $\eta_0 = 0$.
	7	„	-3.6	6.01026		„ „
	8	„	-3.7	5.28026		„ „
III	9	$+2.35$	-3.059	4.47901		„ „
	10	„	-3.06	4.47289		„ „
	11	„	-3.07	4.41159		„ „
IV	12	$+2.40$	-3.07	4.40233		„ „
	13	„	-3.08	4.34083		„ „
	14	„	-3.09	4.27913		„ „
	15	„	-3.094	4.25439	Periodisch	„ „
	16	„	-3.10	4.21723		„ „
	17	„	-3.108	4.16756		„ „
V	18	$+2.60$	-3.07	4.55732		„ „
	19	„	-3.08	4.49582		„ „
	20	„	-3.11	4.31012		„ „
	21	„	-3.1132	4.29021	Periodisch	„ „
	22	„	-3.12	4.24782		„ „
VI	23	$+3.0$	-3.18	4.88760		„ „
	24	„	-3.195	4.79198		„ „
	25	„	-3.20	4.76000		„ „
	26	„	-3.211729	4.68480	Periodisch	„ „
	27	„	-3.22	4.63160		„ „
VII	28			8.5		In E, F gerechnet. $E_0 = 0$, $F_0 = -2.4$, $F_0' = 0$.

Bahn 1.

$F_0 = +0.6 \quad K = 7.39$

ψ	E	F	ξ	η
0.00	0.00000	+ 0.60000	+ 1.18547	0.00000
0.04	+ 0.16239	0.59804	1.16865	— 0.10256
0.08	0.32300	0.59191	1.11931	0.19904
0.12	0.48011	0.58085	1.04083	0.28363
0.16	0.63212	0.56384	0.93845	0.35107
0.20	0.77760	0.53979	0.81896	0.39736
0.24	0.91539	0.50781	0.68977	0.42013
0.28	1.04468	0.46734	0.55804	0.41902
0.32	1.16499	0.41818	0.42978	0.39551
0.36	1.27623	0.36050	0.30939	0.35249
0.40	1.37865	0.29473	0.19932	0.29352
0.44	1.47272	0.22142	0.10033	0.22217
0.48	1.55909	0.14117	+ 0.01183	0.14163
0.52	1.63848	+ 0.05451	— 0.06774	— 0.05441
0.56	1.71161	— 0.03810	0.14046	+ 0.03773
0.60	1.77909	0.13634	0.20871	0.13380
0.64	1.84134	0.23999	0.27499	0.23348
0.68	1.89857	0.34896	0.34174	0.33713
0.72	1.95062	0.46327	0.41125	0.44581
0.76	1.99685	0.58298	0.48551	0.56145
0.80	+ 2.03601	— 0.70822	— 0.56591	+ 0.68721
0.84	+ 2.06596	— 0.83911	— 0.65250	+ 0.82808
0.86	2.07648	0.90669	0.69754	0.90646
0.88	2.08331	0.97571	0.74290	0.99186
0.90	+ 2.08575	— 1.04613	— 0.78748	+ 1.08585

ψ	E	F	ξ	η
0.92	+ 2.08294	— 1.11793	— 0.82952	+ 1.19053
0.94	2.07386	1.19104	0.86644	1.30827
0.96	2.05726	1.26533	0.89442	1.44181
0.98	2.03165	1.34063	0.90790	1.59419
1.00	1.99526	1.41666	0.89900	1.76824
1.02	1.94604	1.49302	0.85672	1.96591
1.04	1.88163	1.56912	0.76627	2.18695
1.06	1.79944	1.64410	0.60847	2.42650
1.08	+ 1.69679	— 1.71682	— 0.36105	+ 2.67225
1.10	+ 1.57116	— 1.78577	— 0.00112	+ 2.89827
1.11	1.49910	1.81829	+ 0.22652	2.99179
1.12	1.42063	1.84917	0.48710	3.06371
1.13	1.33571	1.87818	0.77967	3.10643
1.14	1.24436	1.90507	1.10126	3.11193
1.15	1.14676	1.92965	1.44670	3.07243
1.16	1.04316	1.95174	1.80825	2.98029
1.17	0.93397	1.97124	2.17605	2.83013
1.18	0.81968	1.98809	2.53824	2.61841
1.19	0.70087	2.00231	2.88180	2.34450
1.20	0.57818	2.01396	3.19338	2.01095
1.21	0.45230	2.02316	3.46042	1.62356
1.22	0.32390	2.03004	3.67158	1.19081
1.23	0.19368	2.03472	3.81758	0.72367
1.24	+ 0.06231	2.03731	3.89264	+ 0.23476
1.25	— 0.06954	2.03785	3.89282	— 0.26209
1.26	— 0.20121	— 2.03635	+ 3.81792	— 0.75268

Bahn 2.

Periodische Bahn.

$F_0 = + 0.6 \quad K = + 7.39875$

ψ	E	F	ξ	η
0.00	0.00000	+ 0.60000	+ 1.1855	0.0000
0.01	+ 0.04066	+ 0.59988		

ψ	E	F	ξ	η
0.02	+ 0.08130	+ 0.59952	+ 1.1812	— 0.0517
0.03	0.12188	0.59890		
0.04	0.16237	0.59804	1.1686	0.1025
0.05	0.20275	0.59692		
0.06	0.24300	0.59552	1.1479	0.1519
0.07	0.28308	0.59385		
0.08	0.32296	0.59189	1.1193	0.1990
0.09	0.36263	0.58962		
0.10	0.40205	0.58702	1.0834	0.2431
0.11	0.44120	0.58409		
0.12	0.48005	0.58080	1.0408	0.2836
0.13	0.51858	0.57714		
0.14	0.55677	0.57310	0.9922	0.3197
0.15	0.59459	0.56864		
0.16	0.63203	0.56376	0.9385	0.3510
0.17	0.66905	0.55844		
0.18	0.70564	0.55266	0.8804	0.3769
0.19	0.74179	0.54641		
0.20	0.77747	0.53968	0.8190	0.3972
0.21	0.81266	0.53244		
0.22	0.84736	0.52470	0.7552	0.4116
0.23	0.88155	0.51644		
0.24	0.91521	0.50766	0.6899	0.4199
0.25	0.94834	0.49834		
0.26	0.98093	0.48848	0.6239	0.4223
0.27	1.01296	0.47808		
0.28	1.04444	0.46714	0.5582	0.4188
0.29	1.07535	0.45566		
0.30	1.10570	0.44362	0.4934	0.4097
0.31	1.13548	0.43105		
0.32	1.16468	0.41794	0.4300	0.3952
0.33	1.19332	0.40430		
0.34	1.22140	0.39013	+ 0.3687	— 0.3759
0.35	+ 1.24891	+ 0.37544		

ψ	E	F	ξ	η
0.36	+ 1.27586	+ 0.36023	+ 0.3097	— 0.3522
0.37	1.30225	0.34452		
0.38	1.32810	0.32831	0.2534	0.3244
0.39	1.35341	0.31161		
0.40	1.37819	0.29443	0.1998	0.2932
0.41	1.40244	0.27677		
0.42	1.42618	0.25866	0.1490	0.2588
0.43	1.44942	0.24009		
0.44	1.47217	0.22109	0.1009	0.2218
0.45	1.49443	0.20164		
0.46	1.51622	0.18178	0.0555	0.1825
0.47	1.53755	0.17150		
0.48	1.55844	0.14081	+ 0.0125	0.1413
0.49	1.57888	0.11972		
0.50	1.59890	0.09824	— 0.0282	0.0984
0.51	1.61851	0.07637		
0.52	1.63772	0.05413	0.0670	0.0540
0.53	1.65653	0.03152		
0.54	1.67497	+ 0.00854	0.1040	— 0.0085
0.55	1.69303	— 0.01480		
0.56	1.71073	0.03849	0.1396	+ 0.0381
0.57	1.72807	0.06253		
0.58	1.74507	0.08692	0.1740	0.0857
0.59	1.76173	0.11165		
0.60	1.77806	0.13673	0.2077	0.1342
0.61	1.79407	0.16214		
0.62	1.80975	0.18788	0.2409	0.1836
0.63	1.82512	0.21396		
0.64	1.84017	0.24037	0.2738	0.2339
0.65	1.85491	0.26711		
0.66	1.86934	0.29419	0.3069	0.2853
0.67	1.88345	0.32159		
0.68	1.89724	0.34933	— 0.3404	+ 0.3376
0.69	+ 1.91071	— 0.37739		

ψ	E	F	ξ	η
0.70	+ 1.92385	— 0.40580	— 0.3746	+ 0.3913
0.71	1.93665	0.43453		
0.72	1.94910	0.46360	0.4097	0.4464
0.73	1.96120	0.49301		
0.74	1.97291	0.52275	0.4461	0.5033
0.75	1.98423	0.55283		
0.76	1.99514	0.58326	0.4838	0.5622
0.77	2.00561	0.61403		
0.78	2.01561	0.64515	0.5230	0.6236
0.79	2.02511	0.67661		
0.80	2.03409	0.70842	0.5638	0.6881
0.81	2.04249	0.74059		
0.82	2.05028	0.77311	0.6062	0.7563
0.83	2.05740	0.80598		
0.84	2.06380	0.83920	0.6499	0.8291
0.85	2.06942	0.87278		
0.86	2.07420	0.90672	0.6947	0.9076
0.87	2.07806	0.94101		
0.88	2.08091	0.97565	0.7397	0.9931
0.89	2.08266	1.01064		
0.90	2.08323	1.04598	0.7839	1.0872
0.91	2.08248	1.08165		
0.92	2.08031	1.11766	0.8254	1.1919
0.93	2.07657	1.15399		
0.94	2.07112	1.19062	0.8618	1.3096
0.95	2.06380	1.22755		
0.96	2.05442	1.26474	0.8892	1.4430
0.97	2.04281	1.30219		
0.98	2.02875	1.33984	0.9020	1.5950
0.99	2.01200	1.37768		
1.00	1.99234	1.41564	0.8924	1.7684
1.01	1.96948	1.45368		
1.02	1.94315	1.49172	— 0.8494	+ 1.9653
1.03	+ 1.91305	— 1.52968		

ψ	E	F	ξ	η
1.04	+ 1.87887	— 1.56748	— 0.7585	+ 2.1850
1.05	1.84028	1.60498		
1.06	1.79695	1.64207	0.6009	2.4228
1.07	1.74855	1.67859		
1.08	1.69476	1.71435	— 0.3544	2.6658
1.09	1.63528	1.74917		
1.10	1.56984	1.78282	+ 0.0029	2.8892
1.11	1.49824	1.81508		
1.12	1.42034	1.84570	0.4864	3.0524
1.13	1.33608	1.87443		
1.14	1.24550	1.90105	1.0933	3.1002
1.15	1.14877	1.92535		
1.16	1.04617	1.94717	1.7910	2.9714
1.17	0.93808	1.96640		
1.18	0.82500	1.98297	2.5114	2.6175
1.19	0.70752	1.99691		
1.20	0.58628	2.00828	3.1590	2.0239
1.21	0.46194	2.01718		
1.22	0.33520	2.02375	3.6352	1.2228
1.23	0.20674	2.02810		
1.24	+ 0.07722	2.03035	3.8625	+ 0.2887
1.25	— 0.05268	2.03054		
1.26	— 0.18232	— 2.02868	+ 3.8038	— 0.6774

Bahn 3.

$F_0 = +0.6 \quad K = +7.4$

ψ	E	F	ξ	η
0.00	0.00000	+ 0.60000	+ 1.18548	0.00000
0.04	+ 0.16237	0.59804	1.16865	— 0.10254
0.08	+ 0.32296	+ 0.59188	+ 1.11931	— 0.19900

ψ	E	F	ξ	η
0.12	+ 0.48004	+ 0.58080	+ 1.04083	— 0.28355
0.16	0.63201	0.56375	0.93850	0.35097
0.20	0.77745	0.53966	0.81903	0.39720
0.24	0.91519	0.50764	0.68989	0.41989
0.28	1.04440	0.46711	0.55824	0.41873
0.32	1.16464	0.41791	0.43008	0.39518
0.36	1.27580	0.36019	0.30980	0.35213
0.40	1.37812	0.29438	0.19988	0.29313
0.44	1.47209	0.22104	0.10097	0.22176
0.48	1.55834	0.14075	+ 0.01258	0.14121
0.52	1.63761	+ 0.05408	— 0.06686	— 0.05398
0.56	1.71060	— 0.03855	0.13945	+ 0.03818
0.60	1.77792	0.13678	0.20757	0.13428
0.64	1.84000	0.24042	0.27369	0.23399
0.68	1.89705	0.34938	0.34027	0.33772
0.72	1.94889	0.46365	0.40955	0.44650
0.76	1.99490	0.58330	0.48351	0.56229
0.80	2.03381	0.70845	0.56350	0.68824
0.84	+ 2.06349	— 0.83922	— 0.64956	+ 0.82932
0.86	+ 2.07388	— 0.90672	— 0.69427	+ 0.90780
0.88	2.08057	0.97564	0.73925	0.99327
0.90	2.08287	1.04596	0.78334	1.08737
0.92	2.07993	1.11762	0.82486	1.19208
0.94	2.07072	1.19056	0.86118	1.30976
0.96	2.05402	1.26466	0.88842	1.44317
0.98	2.02833	1.33973	0.90114	1.59519
1.00	1.99192	1.41550	0.89144	1.76856
1.02	1.94274	1.49153	0.84842	1.96523
1.04	1.87848	1.56724	0.75742	2.18475
1.06	1.79659	1.64178	0.59979	2.42228
1.08	1.69447	1.71400	— 0.35349	2.66494
1.10	+ 1.56965	— 1.78240	+ 0.00351	+ 2.88787
1.11	+ 1.49812	— 1.81462	+ 0.22878	+ 2.98000
1.12	+ 1.42030	— 1.84520	+ 0.48632	+ 3.05079

ψ	E	F	ξ	η
1.13	+ 1.33613	— 1.87390	+ 0.77510	+ 3.09307
1.14	1.24566	1.90048	1.09225	3.09850
1.15	1.14906	1.92474	1.43258	3.05979
1.16	1.04660	1.94652	1.78863	2.97007
1.17	0.93866	1.96571	2.15080	2.82367
1.18	0.82576	1.98224	2.50750	2.61729
1.19	0.70848	1.99614	2.84625	2.35044
1.20	0.58744	2.00747	3.15414	2.02567
1.21	0.46332	2.01633	3.41900	1.64858
1.22	0.33682	2.02285	3.63000	1.22733
1.23	0.20860	2.02716	3.77842	0.77254
1.24	+ 0.07935	2.02935	3.85818	+ 0.29639
1.25	— 0.05027	2.02949	3.86600	— 0.18790
1.26	0.17962	2.02759	3.80155	0.66674
1.27	0.30803	2.02359	3.66775	1.12682
1.28	— 0.43484	— 2.01741	+ 3.46985	— 1.55571

Bahn 4.

$F_0 = +0.6 \quad K = +8.0$

ψ	E	F	ξ	η
0.00	0.00000	+ 0.60000	+ 1.18546	0.00000
0.04	+ 0.16114	0.59770	1.16866	— 0.10171
0.08	0.32034	0.59054	1.11949	0.19695
0.12	0.47573	0.57785	1.04155	0.27962
0.16	0.62556	0.55869	0.94047	0.34443
0.20	0.76834	0.53211	0.82329	0.38749
0.24	0.90283	0.49738	0.69737	0.40678
0.28	1.02819	0.45406	0.57052	0.40234
0.32	1.14396	0.40214	0.44792	0.37600
0.36	1.25004	0.34189	0.33389	0.33080
0.40	+ 1.34668	+ 0.27384	+ 0.23063	— 0.27034

ψ	E	F	ξ	η
0.44	+ 1.43434	+ 0.19862	+ 0.13872	— 0.19807
0.48	1.51366	0.11689	+ 0.05749	0.11696
0.52	1.58530	+ 0.02924	— 0.01451	— 0.02924
0.56	1.64990	— 0.06382	0.07918	+ 0.06366
0.60	1.70798	0.16188	0.13855	0.16105
0.64	1.75989	0.26462	0.19459	0.26295
0.68	1.80570	0.37181	0.24902	0.36998
0.72	1.84516	0.48322	0.30318	0.48346
0.76	1.87756	0.59861	0.35772	0.60536
0.80	1.90166	0.71766	0.41217	0.73851
0.84	1.91548	0.83984	0.46423	0.88669
0.88	1.91614	0.96432	0.50850	1.05471
0.92	+ 1.89972	— 1.08979	— 0.53459	+ 1.24798
0.94	+ 1.88354	— 1.15227	— 0.53555	+ 1.35562
0.96	1.86110	1.21414	0.52444	1.47098
0.98	1.83155	1.27495	0.49731	1.59378
1.00	1.79411	1.33418	0.44960	1.72287
1.02	1.74797	1.39117	0.37613	1.85587
1.04	1.69239	1.44518	0.27159	1.98867
1.06	1.62682	1.49534	— 0.13116	2.11502
1.08	1.55097	1.54069	+ 0.04840	2.22634
1.10	1.46494	1.58020	0.26742	2.31197
1.12	1.36930	1.61285	0.52200	2.36015
1.14	1.26519	1.63773	0.80301	2.35986
1.16	1.15428	1.65407	1.09630	2.30315
1.18	1.03869	1.66139	1.38416	2.18742
1.20	0.92085	1.65950	1.64807	2.01673
1.22	0.80323	1.64851	1.87191	1.80149
1.24	0.68816	1.62882	2.04457	1.55657
1.26	+ 0.57764	— 1.60098	+ 2.16123	+ 1.29857

Bahn 5.

$F_0 = +0.6 \quad K = +8.7$

ψ	E	F	ξ	η
0.00	0.00000	+ 0.60000	+ 1.18546	0.00000
0.04	+ 0.15970	0.59730	1.16869	— 0.10073
0.08	0.31727	0.58897	1.11970	0.19455
0.12	0.47067	0.57441	1.04238	0.27504
0.16	0.61802	0.55279	0.94275	0.33686
0.20	0.75771	0.52333	0.82818	0.37631
0.24	0.88845	0.48546	0.70639	0.39173
0.28	1.00936	0.43893	0.58452	0.38359
0.32	1.11996	0.38389	0.46821	0.35408
0.36	1.22018	0.32076	0.36130	0.30644
0.40	1.31023	0.25019	0.26573	0.24427
0.44	1.39058	0.17290	0.18193	0.17094
0.48	1.46179	0.08963	0.10923	— 0.08921
0.52	1.52446	+ 0.00107	+ 0.04631	+ 0.00107
0.56	1.57914	— 0.09217	— 0.00838	0.09229
0.60	1.62624	0.18956	0.05641	0.19040
0.64	1.66597	0.29062	0.09907	0.29339
0.68	1.69828	0.39484	0.13717	0.40189
0.72	1.72280	0.50171	0.17088	0.51699
0.76	1.73880	0.61053	0.19936	0.64003
0.80	1.74509	0.72045	0.22040	0.77252
0.84	1.74002	0.83010	0.22985	0.91550
0.88	+ 1.72148	— 0.93782	— 0.22111	+ 1.06921
0.90	+ 1.70640	— 0.99023	— 0.20706	+ 1.14953
0.92	1.68702	1.04118	0.18471	1.23139
0.94	1.66304	1.09026	0.15249	1.31385
0.96	1.63417	1.13699	0.10886	1.39548
0.98	1.60019	1.18084	— 0.05237	1.47440
1.00	1.56098	1.22124	+ 0.01810	1.54818
1.02	1.51651	1.25758	0.10313	1.61391
1.04	+ 1.46692	— 1.28927	+ 0.20249	+ 1.66829

ψ	E	F	ξ	η
1.06	+ 1.41251	— 1.31569	+ 0.31491	+ 1.70790
1.08	1.35377	1.33629	0.43794	1.72950
1.10	1.29137	1.35058	0.56798	1.73046
1.12	1.22614	1.35818	0.70045	1.70919
1.14	1.15901	1.35884	0.83024	1.66543
1.16	1.09098	1.35246	0.95221	1.60042
1.18	+ 1.02301	— 1.33906	+ 1.06257	+ 1.51819

Bahn 6.

$\xi_0 = +1.6 \quad \eta'_0 = -3.4$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.00	+ 1.60000	0.00000	0.90	+ 0.36214	+ 0.62185
0.05	1.57903	— 0.16806	0.95	0.44799	0.72508
0.10	1.51794	0.32472	1.00	0.54826	0.80952
0.15	1.42189	0.46003	1.05	0.66011	0.87365
0.20	1.29830	0.56635	1.10	0.78056	0.91640
0.25	1.15586	0.63884	1.15	0.90654	0.93700
0.30	1.00343	0.67519	1.20	1.03485	0.93499
0.35	0.84940	0.67529	1.25	1.16227	0.91027
0.40	0.70128	0.64067	1.30	1.28503	0.86308
0.45	0.56555	0.57422	1.35	1.39991	0.79405
0.50	0.44751	0.47995	1.40	1.50314	0.70429
0.55	0.35114	0.36254	1.45	1.59098	0.59546
0.60	0.27912	0.22748	1.50	1.65965	0.46990
0.65	0.23275	— 0.08077	1.55	1.70542	0.33073
0.70	0.21209	+ 0.07128	1.60	1.72475	0.18201
0.75	0.21632	0.22256	1.65	1.71457	+ 0.02888
0.80	0.24401	0.36756	1.70	1.67256	— 0.12228
0.85	+ 0.29333	+ 0.50181	1.75	+ 1.59764	— 0.26394

Bahn 7.

$\xi_0 = +1.6 \quad \eta'_0 = -3.6$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.00	+ 1.60000	0.00000	1.40	+ 0.34287	+ 1.53235
0.05	1.57855	— 0.17796	1.45	0.44054	1.59052
0.10	1.51640	0.34417	1.50	0.54429	1.63764
0.15	1.41939	0.48881	1.55	0.65311	1.67345
0.20	1.29553	0.60513	1.60	0.76602	1.69769
0.25	1.15340	0.68943	1.65	0.88194	1.71021
0.30	1.00106	0.74061	1.70	0.99981	1.71086
0.35	0.84511	0.75922	1.75	1.11856	1.69960
0.40	0.69285	0.74703	1.80	1.23707	1.67642
0.45	0.54761	0.70640	1.85	1.35426	1.64142
0.50	0.41356	0.64013	1.90	1.46900	1.59474
0.55	0.29346	0.55124	1.95	1.58018	1.53664
0.60	0.18909	0.44285	2.00	1.68667	1.46746
0.65	0.10127	0.31818	2.05	1.78737	1.38762
0.70	+ 0.02988	0.18057	2.10	1.88118	1.29763
0.75	— 0.02617	— 0.03363	2.15	1.96700	1.19812
0.80	0.06823	+ 0.11846	2.20	2.04381	1.08982
0.85	0.09766	0.27259	2.25	2.11051	0.97357
0.90	0.11514	0.42442	2.30	2.16618	0.85032
0.95	0.12069	0.57157	2.35	2.20985	0.72116
1.00	0.11412	0.71234	2.40	2.24064	0.58729
1.05	0.09536	0.84572	2.45	2.25777	0.45006
1.10	0.06453	0.97111	2.50	2.26049	0.31096
1.15	— 0.02203	1.08804	2.55	2.24828	0.17158
1.20	+ 0.03162	1.19611	2.60	2.22061	+ 0.03374
1.25	0.09574	1.29497	2.65	2.17719	— 0.10065
1.30	0.16955	1.38422	2.70	2.11791	0.22950
1.35	+ 0.25222	+ 1.46347	2.75	+ 2.04287	— 0.35058

Bahn 8.

$\xi_0 = +1.6 \quad \eta_0' = -3.7$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.000	+ 1.60000	0.00000	0.800	— 0.18542	— 0.00595
0.025	1.59454	— 0.09224	0.825	0.21631	+ 0.07269
0.050	1.57832	0.18293	0.850	0.24569	0.15241
0.075	1.55179	0.27059	0.875	0.27378	0.23263
0.100	1.51564	0.35391	0.900	0.30065	0.31280
0.125	1.47076	0.43177	0.925	0.32622	0.39243
0.150	1.41814	0.50325	0.950	0.35034	0.47109
0.175	1.35889	0.57769	0.975	0.37275	0.54855
0.200	1.29406	0.62461	1.000	0.39321	0.62465
0.225	1.22473	0.67370	1.025	0.41146	0.69930
0.250	1.15189	0.71483	1.050	0.42730	0.77252
0.275	1.07649	0.74797	1.075	0.44056	0.84432
0.300	0.99935	0.77319	1.100	0.45111	0.91476
0.325	0.92125	0.79064	1.125	0.45887	0.98390
0.350	0.84290	0.80051	1.150	0.46378	1.05179
0.375	0.76492	0.80303	1.175	0.46581	1.11846
0.400	0.68787	0.79847	1.200	— 0.46494	+ 1.18391
0.425	0.61223	0.78712			
0.450	0.53843	0.76928	1.10	— 0.45111	+ 0.91475
0.475	0.46686	0.74523	1.15	0.46374	1.05179
0.500	0.39784	0.71519	1.20	0.46493	1.18394
0.525	0.33166	0.67978	1.25	0.45439	1.31138
0.550	0.26851	0.63898	1.30	0.43254	1.43418
0.575	0.20857	0.59319	1.35	0.39957	1.55214
0.600	0.15199	0.54273	1.40	0.35582	1.66508
0.625	0.09881	0.48787	1.45	0.30169	1.77267
0.650	0.04904	0.42891	1.50	0.23762	1.87455
0.675	+ 0.00264	0.36614	1.55	0.16412	1.97032
0.700	— 0.04052	0.29984	1.60	— 0.08162	2.05944
0.725	0.08062	0.23032	1.65	+ 0.00930	2.14180
0.750	0.11793	0.15791	1.70	0.10809	2.21667
0.775	— 0.15274	— 0.08298	1.75	+ 0.21419	+ 2.28376

t	ξ	η	t	ξ	η
1.80	+ 0.32698	+ 2.34266	2.60	+ 2.48160	+ 1.98331
1.85	0.44583	2.39300	2.65	2.60112	1.87818
1.90	0.57010	2.43445	2.70	2.71460	1.76457
1.95	0.69913	2.46671	2.75	2.82140	1.64291
2.00	0.83221	2.48950	2.80	2.92094	1.51370
2.05	0.96866	2.50258	2.85	3.01267	1.37745
2.10	1.10776	2.50575	2.90	3.09606	1.23476
2.15	1.24878	2.49888	2.95	3.17064	1.08625
2.20	1.39097	2.48186	3.00	3.23600	0.93254
2.25	1.53360	2.45462	3.05	3.29175	0.77335
2.30	1.67591	2.41715	3.10	3.33758	0.61236
2.35	1.81716	2.36950	3.15	3.37323	0.44731
2.40	1.95660	2.31174	3.20	3.39849	0.27997
2.45	2.09349	2.24403	3.25	3.41322	+ 0.11110
2.50	2.22710	2.16655	3.30	3.41732	— 0.05853
2.55	+ 2.35670	+ 2.07954	3.35	+ 3.41079	— 0.22814

Bahn 9.

$\xi_0 = + 2.35 \quad \eta'_0 = - 3.059$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.00	+ 2.35000	0.00000	0.55	+ 1.51994	— 1.30718
0.05	2.34211	— 0.15264	0.60	1.38778	1.35623
0.10	2.31855	0.30343	0.65	1.25242	1.38979
0.15	2.27967	0.45054	0.70	1.11551	1.40751
0.20	2.22600	0.59223	0.75	0.97872	1.40920
0.25	2.15830	0.72680	0.80	0.84371	1.39478
0.30	2.07750	0.85271	0.85	0.71212	1.36433
0.35	1.98471	0.96851	0.90	0.58558	1.31804
0.40	1.88115	1.07292	0.95	0.46568	1.25620
0.45	1.76819	1.16479	1.00	0.35394	1.17922
0.50	+ 1.64727	— 1.24315	1.05	+ 0.25185	— 1.08758

t	ξ	η	t	ξ	η
1.10	+ 0.16075	— 0.98188	2.05	+ 0.90623	+ 1.32452
1.15	0.08188	0.86278	2.10	1.04405	1.32963
1.20	+ 0.01626	0.73103	2.15	1.18253	1.31768
1.25	— 0.03542	0.58756	2.20	1.31984	1.28881
1.30	0.07290	0.43359	2.25	1.45412	1.24338
1.35	0.09646	0.27090	2.30	1.58354	1.18191
1.40	0.10678	— 0.10219	2.35	1.70632	1.10508
1.45	0.10449	+ 0.06875	2.40	1.82075	1.01381
1.50	0.08954	0.23759	2.45	1.92517	0.90917
1.55	0.06125	0.40041	2.50	2.01807	0.79245
1.60	— 0.01883	0.55427	2.55	2.09806	0.66510
1.65	+ 0.03802	0.69718	2.60	2.16394	0.52877
1.70	0.10905	0.82773	2.65	2.21469	0.38523
1.75	0.19349	0.94485	2.70	2.24953	0.23640
1.80	0.29023	1.04765	2.75	2.26792	+ 0.08428
1.85	0.39791	1.13539	2.80	2.26958	— 0.06907
1.90	0.51502	1.20741	2.85	2.25450	0.22157
1.95	0.63993	1.26320	2.90	+ 2.22294	— 0.37115
2.00	+ 0.77092	+ 1.30233			

Bahn 10.

$\xi_0 = + 2.35 \quad \eta'_0 = - 3.06$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.00	+ 2.35000	0.00000	0.40	+ 1.88099	— 1.07328
0.05	2.34211	— 0.15269	0.45	1.76799	1.16518
0.10	2.31854	0.30353	0.50	1.64703	1.24358
0.15	2.27964	0.45069	0.55	1.51966	1.30764
0.20	2.22596	0.59242	0.60	1.38746	1.35672
0.25	2.15824	0.72704	0.65	1.25205	1.39031
0.30	2.07741	0.85279	0.70	1.11510	1.40806
0.35	+ 1.98458	— 0.96883	0.75	+ 0.97826	— 1.40977

t	ξ	η	t	ξ	η
0.80	+ 0.84319	— 1.39538	1.90	+ 0.50818	+ 1.20999
0.85	0.71155	1.36496	1.95	0.63263	1.26653
0.90	0.58495	1.31870	2.00	0.76324	1.30652
0.95	0.46499	1.25689	2.05	0.89826	1.32954
1.00	0.35318	1.17994	2.10	1.03588	1.33579
1.05	0.25101	1.08834	2.15	1.17430	1.32491
1.10	0.15983	0.98267	2.20	1.31168	1.29719
1.15	0.08087	0.86359	2.25	1.44617	1.25294
1.20	+ 0.01513	0.73187	2.30	1.57597	1.19267
1.25	— 0.03667	0.58842	2.35	1.69931	1.11705
1.30	0.07430	0.43446	2.40	1.81446	1.02696
1.35	0.09803	0.27176	2.45	1.91980	0.92347
1.40	0.10858	— 0.10300	2.50	2.01379	0.80781
1.45	0.10659	+ 0.06804	2.55	2.09506	0.68143
1.50	0.09202	0.23702	2.60	2.16239	0.54592
1.55	0.06418	0.40002	2.65	2.21474	0.40305
1.60	— 0.02229	0.55410	2.70	2.25132	0.25470
1.65	+ 0.03399	0.69728	2.75	2.27156	+ 0.10284
1.70	0.10445	0.82816	2.80	2.27515	— 0.05048
1.75	0.18830	0.94569	2.85	2.26205	0.20319
1.80	0.28446	1.04898	2.90	+ 2.23247	— 0.35324
1.85	+ 0.39159	+ 1.13729			

Bahn 11.

$\xi_0 = +2.35 \quad \eta_0' = -3.07$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.00	+ 2.35000	0.00000	0.35	+ 1.98349	— 0.97205
0.05	2.34208	— 0.15319	0.40	1.87961	1.07687
0.10	2.31844	0.30452	0.45	1.76630	1.16914
0.15	2.27942	0.45217	0.50	1.64501	1.24788
0.20	2.22557	0.59436	0.55	1.51730	1.31228
0.25	2.15765	0.72943	0.60	1.38473	1.36168
0.30	+ 2.07659	— 0.85580	0.65	+ 1.24895	— 1.39559

t	ξ	η	t	ξ	η
0.70	+ 1.11160	— 1.41367	1.85	+ 0.33242	+ 1.15406
0.75	0.97434	1.41571	1.90	0.44415	1.23298
0.80	0.83883	1.40167	1.95	0.56426	1.29659
0.85	0.70671	1.37160	2.00	0.69119	1.34447
0.90	0.57959	1.32571	2.05	0.82333	1.37627
0.95	0.45906	1.26429	2.10	0.95903	1.39181
1.00	0.34662	1.18775	2.15	1.09660	1.39098
1.05	0.24373	1.09657	2.20	1.23434	1.37384
1.10	0.15174	0.99133	2.25	1.37054	1.34059
1.15	0.07186	0.87268	2.30	1.50350	1.29158
1.20	+ 0.00507	0.74134	2.35	1.63153	1.22730
1.25	— 0.04795	0.59820	2.40	1.75300	1.14843
1.30	0.08701	0.44437	2.45	1.86632	1.05582
1.35	0.11247	0.28153	2.50	1.97000	0.95047
1.40	0.12518	— 0.11226	2.55	2.06262	0.83357
1.45	0.12598	+ 0.05975	2.60	2.14292	0.70645
1.50	0.11497	0.23014	2.65	2.20976	0.57061
1.55	0.09140	0.39492	2.70	2.26219	0.42768
1.60	0.05437	0.55118	2.75	2.29946	0.27940
1.65	— 0.00336	0.69699	2.80	2.32102	+ 0.12761
1.70	+ 0.06158	0.83106	2.85	2.32655	— 0.02580
1.75	0.13986	0.95245	2.90	2.31598	0.17890
1.80	+ 0.23054	+ 1.06034	2.95	+ 2.28947	— 0.32978

Bahn 12.

$\xi_0 = +2.40 \quad \eta'_0 = -3.07$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.00	+ 2.40000	0.00000	0.30	+ 2.13512	— 0.85986
0.05	2.39235	— 0.15321	0.35	2.04460	0.97835
0.10	2.36951	0.30468	0.40	1.94337	1.08606
0.15	2.33177	0.45270	0.45	1.83269	1.18187
0.20	2.27964	0.59561	0.50	1.71391	1.26484
0.25	+ 2.21380	— 0.73182	0.55	+ 1.58846	— 1.33415

t	ξ	η	t	ξ	η
0.60	+ 1.45781	— 1.38913	1.80	+ 0.17205	+ 0.95200
0.65	1.32348	1.42926	1.85	0.26780	1.05599
0.70	1.18704	1.45417	1.90	0.37450	1.14515
0.75	1.05005	1.46361	1.95	0.49070	1.21886
0.80	0.91407	1.45747	2.00	0.61482	1.27659
0.85	0.78067	1.43576	2.05	0.74521	1.31791
0.90	0.65139	1.39860	2.10	0.88014	1.34254
0.95	0.52776	1.34622	2.15	1.01785	1.35031
1.00	0.41124	1.27896	2.20	1.15656	1.34118
1.05	0.30327	1.19721	2.25	1.29445	1.31530
1.10	0.20521	1.10148	2.30	1.42972	1.27295
1.15	0.11830	0.99231	2.35	1.56057	1.21460
1.20	+ 0.04367	0.87032	2.40	1.68525	1.14088
1.25	— 0.01780	0.73621	2.45	1.80204	1.05263
1.30	0.06554	0.59080	2.50	1.90932	0.95087
1.35	0.09944	0.43520	2.55	2.00557	0.83679
1.40	0.11996	0.27107	2.60	2.08938	0.71178
1.45	0.12795	— 0.10107	2.65	2.15952	0.57739
1.50	0.12414	+ 0.07102	2.70	2.21493	0.43532
1.55	0.10845	0.24082	2.75	2.25478	0.28743
1.60	0.08002	0.40442	2.80	2.27846	+ 0.13565
1.65	— 0.03792	0.55897	2.85	2.28560	— 0.01801
1.70	+ 0.01833	0.70257	2.90	+ 2.27612	— 0.17151
1.75	+ 0.08854	+ 0.83391			

Bahn 13.

$\xi_0 = + 2.40 \quad \eta'_0 = - 3.08$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.00	+ 2.40000	0.00000	0.25	+ 2.21320	— 0.73421
0.05	2.39232	— 0.15371	0.30	2.13427	0.86267
0.10	2.36940	0.30567	0.35	2.04347	0.98156
0.15	2.33154	0.45417	0.40	1.94194	1.08965
0.20	+ 2.27924	— 0.59754	0.45	+ 1.83093	— 1.18582

t	ξ	η	t	ξ	η
0.50	+ 1.71180	— 1.26912	1.85	+ 0.21269	+ 1.06895
0.55	1.58598	1.33875	1.90	0.31405	1.16354
0.60	1.45495	1.39403	1.95	0.42527	1.24352
0.65	1.32023	1.43446	2.00	0.54493	1.30837
0.70	1.18337	1.45966	2.05	0.67151	1.35766
0.75	1.04594	1.46938	2.10	0.80344	1.39106
0.80	0.90951	1.46352	2.15	0.93909	1.40836
0.85	0.77562	1.44210	2.20	1.07681	1.40943
0.90	0.64584	1.40524	2.25	1.21494	1.39432
0.95	0.52165	1.35317	2.30	1.35179	1.36318
1.00	0.40454	1.28623	2.35	1.48568	1.31634
1.05	0.29591	1.20482	2.40	1.61496	1.25426
1.10	0.19712	1.10942	2.45	1.73800	1.17757
1.15	0.10940	1.00058	2.50	1.85324	1.08707
1.20	+ 0.03386	0.87891	2.55	1.95917	0.98371
1.25	— 0.02865	0.74506	2.60	2.05439	0.86863
1.30	0.07757	0.59983	2.65	2.13761	0.74311
1.35	0.11285	0.44423	2.70	2.20770	0.60860
1.40	0.13505	0.27983	2.75	2.26367	0.46666
1.45	0.14518	— 0.10917	2.80	2.30473	0.31900
1.50	0.14416	+ 0.06403	2.85	2.33028	0.16739
1.55	0.13205	0.23534	2.90	2.33997	+ 0.01370
1.60	0.10797	0.40079	2.95	2.33365	— 0.14018
1.65	0.07082	0.55756	3.00	2.31142	0.29237
1.70	— 0.01995	0.70382	3.05	2.27361	0.44100
1.75	+ 0.04467	0.83838	3.10	+ 2.22077	— 0.58427
1.80	+ 0.12252	+ 0.96034			

Bahn 14.

$\xi_0 = + 2.40 \quad \eta'_0 = - 3.09$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.00	+ 2.40000	0.00000	0.10	+ 2.36930	— 0.30666
0.05	+ 2.39230	— 0.15421	0.15	+ 2.33132	— 0.45565

t	ξ	η	t	ξ	η
0.20	+ 2.27886	— 0.59949	1.70	— 0.05823	+ 0.70492
0.25	2.21261	0.73660	1.75	+ 0.00073	0.84256
0.30	2.13344	0.86549	1.80	0.07284	0.96820
0.35	2.04236	0.98479	1.85	0.15735	1.08120
0.40	1.94053	1.09326	1.90	0.25324	1.18094
0.45	1.82919	1.18979	1.95	0.35933	1.26688
0.50	1.70972	1.27344	2.00	0.47432	1.33852
0.55	1.58353	1.34338	2.05	0.59682	1.39541
0.60	1.45212	1.39898	2.10	0.72539	1.43720
0.65	1.31700	1.43970	2.15	0.85854	1.46363
0.70	1.17972	1.46520	2.20	0.99475	1.47452
0.75	1.04186	1.47521	2.25	1.13246	1.46983
0.80	0.90497	1.46965	2.30	1.27011	1.44960
0.85	0.77061	1.44853	2.35	1.40614	1.41404
0.90	0.64030	1.41198	2.40	1.53899	1.36346
0.95	0.51556	1.36023	2.45	1.66712	1.29834
1.00	0.39784	1.29361	2.50	1.78904	1.21927
1.05	0.28855	1.21253	2.55	1.90330	1.12702
1.10	0.18902	1.11747	2.60	2.00850	1.02249
1.15	0.10049	1.00897	2.65	2.10336	0.90673
1.20	+ 0.02402	0.88762	2.70	2.18669	0.78095
1.25	— 0.03951	0.75404	2.75	2.25741	0.64646
1.30	0.08961	0.60898	2.80	2.31462	0.50472
1.35	0.12627	0.45338	2.85	2.35755	0.35729
1.40	0.15011	0.28871	2.90	2.38565	0.20582
1.45	0.16234	— 0.11736	2.95	2.39852	+ 0.05201
1.50	0.16408	+ 0.05698	3.00	2.39600	— 0.10240
1.55	0.15554	0.22984	3.05	2.37812	0.25564
1.60	0.13584	0.39716	3.10	2.34512	0.40597
1.65	— 0.10369	+ 0.55610	3.15	+ 2.29745	— 0.55172

Bahn 15.

Periodische Bahn.

$\xi_0 = +2.40 \quad \eta'_0 = -3.094$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.00	+ 2.40000	0.00000	1.85	+ 0.13527	+ 1.08611
0.10	2.36926	— 0.30706	1.90	0.22896	1.18782
0.20	2.27870	0.60026	1.95	0.33299	1.27605
0.30	2.13308	0.86660	2.00	0.44607	1.35029
0.40	1.93997	1.09467	2.05	0.56690	1.41010
0.50	1.70883	1.27512	2.10	0.69406	1.45513
0.60	1.45092	1.40090	2.15	0.82612	1.48508
0.70	1.17819	1.46734	2.20	0.96160	1.49978
0.80	0.90307	1.47200	2.25	1.09899	1.49913
0.90	0.63800	1.41454	2.30	1.23678	1.48316
1.00	0.39508	1.29640	2.35	1.37346	1.45201
1.10	0.18572	1.12049	2.40	1.50748	1.40596
1.20	+ 0.02004	— 0.89086	2.45	1.63737	1.34542
			2.50	1.76164	1.27092
1.25	— 0.04390	— 0.75740	2.55	1.87887	1.18315
1.30	0.09445	0.61239	2.60	1.98769	1.08294
1.35	0.13164	0.45679	2.65	2.08681	0.97126
1.40	0.15612	0.29199	2.70	2.17503	0.84920
1.45	0.16916	— 0.12036	2.75	2.25126	0.71801
1.50	0.17198	+ 0.05445	2.80	2.31454	0.57906
1.55	0.16486	0.22792	2.85	2.36410	0.43380
1.60	0.14690	0.39598	2.90	2.39927	0.28378
1.65	0.11676	0.55576	2.95	2.41961	+ 0.13066
1.70	0.07347	0.70557	3.00	2.42484	— 0.02389
1.75	— 0.01678	0.84437	3.05	2.41491	0.17818
1.80	+ 0.05303	+ 0.97143	3.10	+ 2.38994	— 0.33052

Bahn 16.

$\xi_0 = +2.40 \quad \eta'_0 = -3.10$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.00	+ 2.40000	0.00000	0.20	+ 2.27848	— 0.60143
0.10	+ 2.36920	— 0.30765	0.30	+ 2.13261	— 0.86830

t	ξ	η
0.40	+ 1.93912	— 1.09685
0.50	1.70764	1.27772
0.60	1.44930	1.40390
0.70	1.17608	1.47070
0.80	0.90044	1.47573
0.90	0.63476	1.41866
1.00	0.39112	1.30092
1.10	0.18092	1.12543
1.20	+ 0.01418	— 0.89619
1.25	— 0.05037	— 0.76287
1.30	0.10163	0.61798
1.35	0.13963	0.46237
1.40	0.16508	0.29740
1.45	0.17934	— 0.12536
1.50	0.18380	+ 0.05014
1.55	0.17879	0.22458
1.60	0.16346	0.39376
1.65	0.13632	0.55482
1.70	0.09632	0.70610
1.75	— 0.04305	0.84667
1.80	+ 0.02328	0.97579
1.85	0.10207	1.09294
1.90	0.19242	1.19756
1.95	+ 0.29326	+ 1.28915
2.00	+ 0.40343	+ 1.36722
2.05	0.52165	1.43132
2.10	0.64659	1.48110
2.15	0.77688	1.51625
2.20	0.91112	1.53654
2.25	1.04786	1.54186
2.30	1.18565	1.53216
2.35	1.32304	1.50756
2.40	1.45856	1.46824
2.45	1.59076	1.41454
2.50	1.71822	1.34689
2.55	1.83954	1.26589
2.60	1.95338	1.17226
2.65	2.05846	1.06683
2.70	2.15358	0.95059
2.75	2.23764	0.82466
2.80	2.30962	0.69025
2.85	2.36867	0.54870
2.90	2.41408	0.40145
2.95	2.44528	0.25001
3.00	2.46190	+ 0.09594
3.05	2.46372	— 0.05914
3.10	2.45072	0.21360
3.15	+ 2.42306	— 0.36583

Bahn 17.

$\xi_0 = +2.40 \quad \eta'_0 = -3.108$

t	ξ	η
0.00	+ 2.40000	0.00000
0.10	2.36913	— 0.30846
0.20	+ 2.27817	— 0.60301
0.30	+ 2.13193	— 0.87059
0.40	1.93797	1.09978
0.50	+ 1.70592	— 1.28121

t	ξ	η	t	ξ	η
0.60	+ 1.44697	— 1.40787	2.05	+ 0.45954	+ 1.45944
0.70	1.17313	1.47518	2.10	0.58130	1.51550
0.80	0.89675	1.48068	2.15	0.70900	1.55751
0.90	0.63026	1.42408	2.20	0.84130	1.58523
1.00	0.38569	1.30687	2.25	0.97687	1.59847
1.10	0.17429	1.13198	2.30	1.11432	1.59717
1.20	+ 0.00618	— 0.90325	2.35	1.25229	1.58132
			2.40	1.38939	1.55107
1.25	— 0.05921	— 0.77015	2.45	1.52424	1.50658
1.30	0.11142	0.62537	2.50	1.65547	1.44827
1.35	0.15051	0.46976	2.55	1.78173	1.37655
1.40	0.17725	0.30453	2.60	1.90174	1.29201
1.45	0.19317	— 0.13190	2.65	2.01422	1.19537
1.50	0.19979	+ 0.04460	2.70	2.11798	1.08745
1.55	0.19769	0.22033	2.75	2.21190	0.96918
1.60	0.18594	0.39104	2.80	2.29497	0.84162
1.65	0.16296	0.55384	2.85	2.36625	0.70594
1.70	0.12746	0.70705	2.90	2.42493	0.56342
1.75	0.07890	0.84988	2.95	2.47037	0.41540
1.80	— 0.01735	0.98175	3.00	2.50202	0.26329
1.85	+ 0.05670	1.10214	3.05	2.51954	+ 0.10857
1.90	0.14243	1.21057	3.10	2.52272	— 0.04724
1.95	0.23889	1.30656	3.15	2.51151	0.20262
2.00	+ 0.34499	+ 1.38967	3.20	+ 2.48607	— 0.35605

Bahn 18.

$\xi_0 = + 2.60 \quad \eta'_0 = - 3.07$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.00	+ 2.60000	0.00000	0.20	+ 2.49332	— 0.59946
0.05	2.59325	— 0.15327	0.25	2.43463	0.73925
0.10	2.57305	0.30517	0.30	2.36415	0.87250
0.15	+ 2.53962	— 0.45434	0.35	+ 2.28262	— 0.99806

t	ξ	η	t	ξ	η
0.40	+ 2.19087	— 1.11487	1.70	— 0.06777	+ 0.10425
0.45	2.08983	1.22196	1.75	— 0.02698	0.26672
0.50	1.98049	1.31846	1.80	+ 0.02869	0.42030
0.55	1.86395	1.40360	1.85	0.09987	0.56203
0.60	1.74134	1.47671	1.90	0.18642	0.68963
0.65	1.61384	1.53724	1.95	0.28751	0.80122
0.70	1.48267	1.58472	2.00	0.40166	0.89524
0.75	1.34910	1.61881	2.05	0.52702	0.97039
0.80	1.21440	1.63926	2.10	0.66139	1.02562
0.85	1.07984	1.64592	2.15	0.80235	1.06010
0.90	0.94671	1.63873	2.20	0.94730	1.07331
0.95	0.81630	1.61774	2.25	1.09352	1.06500
1.00	0.68987	1.58306	2.30	1.23818	1.03525
1.05	0.56870	1.53490	2.35	1.37841	0.98450
1.10	0.45400	1.47353	2.40	1.51138	0.91357
1.15	0.34699	1.39928	2.45	1.63431	0.82368
1.20	0.24884	1.31254	2.50	1.74455	0.71646
1.25	0.16065	1.21376	2.55	1.83971	0.59394
1.30	0.08349	1.10339	2.60	1.91768	0.45855
1.35	+ 0.01830	0.98192	2.65	1.97675	0.31302
1.40	— 0.03410	0.84988	2.70	2.01569	0.16036
1.45	0.07313	0.70787	2.75	2.03375	+ 0.00371
1.50	0.09849	0.55664	2.80	2.03075	— 0.15372
1.55	0.11028	0.39736	2.85	2.00699	0.30879
1.60	0.10891	0.23194	2.90	1.96329	0.45851
1.65	— 0.09479	— 0.06340	2.95	+ 1.90089	— 0.60012

Bahn 19.

$\xi_0 = + 2.60 \quad \eta'_0 = - 3.08$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.00	+ 2.60000	0.00000	0.15	+ 2.53940	— 0.45582
0.05	2.59322	— 0.15377	0.20	2.49293	0.60141
0.10	+ 2.57295	— 0.30616	0.25	+ 2.43403	— 0.74165

t	ξ	η	t	ξ	η
0.30	+ 2.36330	— 0.87533	1.70	— 0.09062	+ 0.10096
0.35	2.28148	1.00129	1.75	0.05366	0.26523
0.40	2.18941	1.11848	1.80	— 0.00257	0.42099
0.45	2.08802	1.22593	1.85	+ 0.06344	0.56542
0.50	1.97830	1.32275	1.90	0.14442	0.69640
0.55	1.86136	1.40819	1.95	0.23968	0.81222
0.60	1.73832	1.48158	2.00	0.34800	0.91150
0.65	1.61039	1.54235	2.05	0.46774	0.99304
0.70	1.47878	1.59006	2.10	0.59694	1.05588
0.75	1.34474	1.62435	2.15	0.73345	1.09923
0.80	1.20955	1.64498	2.20	0.87497	1.12254
0.85	1.07450	1.65180	2.25	1.01905	1.12550
0.90	0.94087	1.64477	2.30	1.16319	1.10803
0.95	0.80993	1.62392	2.35	1.30480	1.07038
1.00	0.68297	1.58937	2.40	1.44130	1.01306
1.05	0.56124	1.54133	2.45	1.57012	0.93693
1.10	0.44596	1.48007	2.50	1.68879	0.84320
1.15	0.33835	1.40594	2.55	1.79496	0.73342
1.20	0.23955	1.31931	2.60	1.88647	0.60949
1.25	0.15068	1.22062	2.65	1.96146	0.47361
1.30	0.07279	1.11033	2.70	2.01837	0.32830
1.35	+ 0.00680	0.98893	2.75	2.05606	0.17628
1.40	— 0.04648	0.85692	2.80	2.07381	+ 0.02043
1.45	0.08648	0.71486	2.85	2.07138	— 0.13631
1.50	0.11297	0.56346	2.90	2.04899	0.29103
1.55	0.12611	0.40380	2.95	2.00728	0.44091
1.60	0.12646	0.23770	3.00	+ 1.94732	— 0.58333
1.65	— 0.11462	— 0.06811			

Bahn 20.

$\xi_0 = +2.60 \quad \eta'_0 = -3.11$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.00	+ 2.60000	0.00000	0.10	+ 2.57264	— 0.30914
0.05	+ 2.59314	— 0.15527	0.15	+ 2.53872	— 0.46025

t	ξ	η	t	ξ	η
0.20	+ 2.49174	— 0.60725	1.70	— 0.15776	+ 0.09292
0.25	2.43219	0.74884	1.75	0.13209	0.26268
0.30	2.36069	0.88380	1.80	0.09454	0.42488
0.35	2.27800	1.01098	1.85	— 0.04384	0.57694
0.40	2.18495	1.12930	1.90	+ 0.02062	0.71718
0.45	2.08249	1.23780	1.95	0.09869	0.84440
0.50	1.97163	1.33560	2.00	0.18966	0.95762
0.55	1.85348	1.42192	2.05	0.29245	1.05598
0.60	1.72917	1.49610	2.10	0.40568	1.13876
0.65	1.59992	1.55760	2.15	0.52783	1.20530
0.70	1.46694	1.60596	2.20	0.65721	1.25507
0.75	1.33150	1.64083	2.25	0.79207	1.28765
0.80	1.19486	1.66198	2.30	0.93055	1.30276
0.85	1.05833	1.66928	2.35	1.07078	1.30027
0.90	0.92318	1.66267	2.40	1.21082	1.28023
0.95	0.79068	1.64220	2.45	1.34871	1.24284
1.00	0.66211	1.60801	2.50	1.48251	1.18852
1.05	0.53871	1.56029	2.55	1.61029	1.11788
1.10	0.42170	1.49934	2.60	1.73015	1.03174
1.15	0.31227	1.42549	2.65	1.84027	0.93114
1.20	0.21156	1.33912	2.70	1.93894	0.81736
1.25	0.12067	1.24066	2.75	2.02458	0.69187
1.30	+ 0.04062	1.13056	2.80	2.09578	0.55637
1.35	— 0.02770	1.00927	2.85	2.15135	0.41274
1.40	0.08353	0.87724	2.90	2.19035	0.26303
1.45	0.12636	0.73493	2.95	2.21211	+ 0.10940
1.50	0.15607	0.58290	3.00	2.21624	— 0.04589
1.55	0.17305	0.42196	3.05	2.20270	0.20056
1.60	0.17827	0.25365	3.10	2.17172	0.35233
1.65	— 0.17296	— 0.08068	3.15	+ 2.12386	— 0.49900

Bahn 21.

Periodische Bahn.

$\xi_0 = +2.60 \quad \eta'_0 = -3.1132$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.00	+ 2.60000	0.00000	1.55	— 0.17804	— 0.42390
0.05	2.59313	— 0.15543	1.60	0.18376	0.25533
0.10	2.57261	0.30946	1.65	0.17912	— 0.08197
0.15	2.53865	0.46072	1.70	0.16484	+ 0.09214
0.20	2.49161	0.60787	1.75	0.14038	0.26252
0.25	2.43199	0.74961	1.80	0.10430	0.42540
0.30	2.36042	0.88471	1.85	— 0.05524	0.57824
0.35	2.27763	1.01202	1.90	+ 0.00744	0.71941
0.40	2.18448	1.13046	1.95	0.08366	0.84773
0.45	2.08191	1.23907	2.00	0.17277	0.96228
0.50	1.97093	1.33697	2.05	0.27372	1.06225
0.55	1.85265	1.42338	2.10	0.38520	1.14692
0.60	1.72821	1.49766	2.15	0.50572	1.21565
0.65	1.59881	1.55923	2.20	0.63366	1.26792
0.70	1.46568	1.60766	2.25	0.76731	1.30331
0.75	1.33009	1.64260	2.30	0.90488	1.32152
0.80	1.19331	1.66381	2.35	1.04454	1.32241
0.85	1.05661	1.67116	2.40	1.18441	1.30599
0.90	0.92130	1.66460	2.45	1.32260	1.27242
0.95	0.78863	1.64417	2.50	1.45720	1.22208
1.00	0.65989	1.61002	2.55	1.58632	1.15551
1.05	0.53631	1.56234	2.60	1.70813	1.07346
1.10	0.41911	1.50142	2.65	1.82083	0.97689
1.15	0.30948	1.42760	2.70	1.92272	0.86698
1.20	0.20857	1.34126	2.75	2.01223	0.74511
1.25	0.11746	1.24282	2.80	2.08795	0.61286
1.30	+ 0.03717	1.13274	2.85	2.14865	0.47202
1.35	— 0.03140	1.01145	2.90	2.19334	0.32451
1.40	0.08750	0.87942	2.95	2.22126	0.17240
1.45	0.13063	0.73708	3.00	2.23196	+ 0.01786
1.50	— 0.16067	— 0.58497	3.05	+ 2.22527	— 0.13690

Bahn 22.

$\xi_0 = +2.60 \quad \eta_0' = -3.12$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.00	+ 2.60000	0.00000	1.65	— 0.19221	— 0.08472
0.05	2.59312	— 0.15577	1.70	0.17990	+ 0.09049
0.10	2.57254	0.31014	1.75	0.15801	0.26216
0.15	2.53850	0.46173	1.80	0.12503	0.42650
0.20	2.49134	0.60919	1.85	0.07948	0.58100
0.25	2.43158	0.75124	1.90	— 0.02057	0.72413
0.30	2.35984	0.88663	1.95	+ 0.05173	0.85480
0.35	2.27685	1.01421	2.00	0.13688	0.97220
0.40	2.18348	1.13292	2.05	0.23393	1.07558
0.45	2.08067	1.24176	2.10	0.34168	1.16426
0.50	1.96943	1.33988	2.15	0.45874	1.23766
0.55	1.85088	1.42650	2.20	0.58362	1.29524
0.60	1.72615	1.50096	2.25	0.71470	1.33659
0.65	1.59645	1.56270	2.30	0.85033	1.36140
0.70	1.46302	1.61128	2.35	0.98878	1.36946
0.75	1.32711	1.64636	2.40	1.12829	1.36073
0.80	1.19000	1.66770	2.45	1.26710	1.33529
0.85	1.05297	1.67515	2.50	1.40339	1.29340
0.90	0.91730	1.66869	2.55	1.53540	1.23547
0.95	0.78428	1.64836	2.60	1.66134	1.16211
1.00	0.65516	1.61429	2.65	1.77952	1.07410
1.05	0.53120	1.56669	2.70	1.88825	0.97242
1.10	0.41361	1.50584	2.75	1.98600	0.85824
1.15	0.30356	1.43208	2.80	2.07131	0.73292
1.20	0.20221	1.34580	2.85	2.14291	0.59798
1.25	0.11064	1.24741	2.90	2.19967	0.45516
1.30	+ 0.02985	1.13737	2.95	2.24072	0.30629
1.35	— 0.03925	1.01610	3.00	2.26537	+ 0.15334
1.40	0.09592	0.88405	3.05	2.27324	— 0.00164
1.45	0.13968	0.74165	3.10	2.26418	0.15655
1.50	0.17044	0.58939	3.15	2.23833	0.30931
1.55	0.18864	0.42800	3.20	+ 2.19611	— 0.45785
1.60	— 0.19542	— 0.25890			

Bahn 23.

$\xi_0 = +3.0 \quad \eta'_0 = -3.18$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.00	+ 3.00000	0.00000	1.60	— 0.07891	— 1.39747
0.05	2.99424	— 0.15884	1.65	0.13186	1.28166
0.10	2.97702	0.31670	1.70	0.17326	1.15830
0.15	2.94844	0.47262	1.75	— 0.20265	— 1.02768
0.20	2.90874	0.62564			
0.25	2.85820	0.77483	1.60	— 0.07891	— 1.39747
0.30	2.79720	0.91931	1.62	0.10144	1.35207
0.35	2.72620	1.05821	1.64	0.12218	1.30543
0.40	2.64572	1.19072	1.66	0.14108	1.25758
0.45	2.55634	1.31608	1.68	0.15812	1.20853
0.50	2.45872	1.43357	1.70	0.17326	1.15830
0.55	2.35354	1.54255	1.72	0.18647	1.10690
0.60	2.24157	1.64244	1.74	0.19775	1.05437
0.65	2.12359	1.73269	1.76	0.20705	1.00070
0.70	2.00044	1.81287	1.78	0.21438	0.94591
0.75	1.87296	1.88258	1.80	0.21973	0.89002
0.80	1.74204	1.94149	1.82	0.22310	0.83304
0.85	1.60860	1.98935	1.84	0.22449	0.77499
0.90	1.47352	2.02598	1.86	0.22392	0.71588
0.95	1.33776	2.05126	1.88	0.22143	0.65575
1.00	1.20223	2.06512	1.90	0.21705	0.59463
1.05	1.06786	2.06758	1.92	0.21083	0.53257
1.10	0.93558	2.05870	1.94	0.20282	0.46966
1.15	0.80631	2.03861	1.96	0.19307	0.40600
1.20	0.68095	2.00749	1.98	0.18164	0.34172
1.25	0.56038	1.96557	2.00	0.16856	0.27700
1.30	0.44549	1.91314	2.02	0.15384	0.21203
1.35	0.33713	1.85051	2.04	0.13748	0.14704
1.40	0.23611	1.77803	2.06	0.11944	0.08230
1.45	0.14325	1.69608	2.08	0.09962	— 0.01806
1.50	+ 0.05931	1.60507	2.10	0.07794	+ 0.04541
1.55	— 0.01498	— 1.50540	2.12	— 0.05427	+ 0.10783

t	ξ	η	t	ξ	η
2.14	— 0.02849	+ 0.16897	2.56	+ 1.02169	+ 0.80390
2.16	— 0.00047	0.22858	2.58	1.08490	0.78964
2.18	+ 0.02990	0.28644	2.60	1.14730	0.77056
2.20	0.06270	0.34234	2.62	1.20852	0.74665
2.22	0.09801	0.39606	2.64	1.26818	0.71796
2.24	0.13586	0.44742	2.66	1.32588	0.68458
2.26	0.17627	0.49622	2.68	1.38123	0.64662
2.28	0.21922	0.54228	2.70	1.43382	0.60425
2.30	0.26468	0.58541	2.72	1.48328	0.55767
2.32	0.31257	0.62544	2.74	1.52922	0.50713
2.34	0.36281	0.66218	2.76	1.57129	0.45293
2.36	0.41528	0.69546	2.78	1.60917	0.39540
2.38	0.46985	0.72511	2.80	1.64256	0.33492
2.40	0.52635	0.75096	2.82	1.67121	0.27190
2.42	0.58460	0.77286	2.84	1.69492	0.20677
2.44	0.64440	0.79065	2.86	1.71353	0.13999
2.46	0.70552	0.80418	2.88	1.72695	0.07203
2.48	0.76772	0.81333	2.90	1.73514	+ 0.00337
2.50	0.83074	0.81798	2.92	1.73809	— 0.06553
2.52	0.89428	0.81800	2.94	1.73587	0.13421
2.54	+ 0.95804	+ 0.81333	2.96	+ 1.72858	— 0.20223

Bahn 24.

$\xi_0 = +3.0 \quad \eta'_0 = -3.195$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.00	+ 3.00000	0.00000	0.30	+ 2.79587	— 0.92357
0.05	2.99420	— 0.15959	0.35	2.72442	1.06308
0.10	2.97686	0.31819	0.40	2.64342	1.19617
0.15	2.94810	0.47483	0.45	2.55347	1.32205
0.20	2.90813	0.62856	0.50	2.45522	1.44002
0.25	+ 2.85726	— 0.77844	0.55	+ 2.34938	— 1.54943

t	ξ	η	t	ξ	η
0.60	+ 2.23670	— 1.64968	1.85	— 0.24860	— 0.74402
0.65	2.11798	1.74025	1.90	0.24208	0.59159
0.70	1.99406	1.82069	1.95	0.22439	0.43301
0.75	1.86578	1.89059	2.00	0.19658	0.26977
0.80	1.73405	1.94964	2.05	0.15941	— 0.10467
0.85	1.59977	1.99758	2.10	0.11252	+ 0.05835
0.90	1.46386	2.03423	2.15	— 0.05440	0.21510
0.95	1.32725	2.05947	2.20	+ 0.01685	0.36192
1.00	1.19087	2.07324	2.25	0.10262	0.49582
1.05	1.05565	2.07554	2.30	0.20330	0.61425
1.10	0.92253	2.06646	2.35	0.31835	0.71490
1.15	0.79241	2.04611	2.40	0.44642	0.79562
1.20	0.66622	2.01469	2.45	0.58542	0.85446
1.25	0.54484	1.97242	2.50	0.73270	0.88966
1.30	0.42914	1.91958	2.55	0.88504	0.89977
1.35	0.31999	1.85650	2.60	1.03875	0.88377
1.40	0.21821	1.78352	2.65	1.18968	0.84116
1.45	0.12459	1.70104	2.70	1.33331	0.77214
1.50	+ 0.03992	1.60945	2.75	1.46491	0.67780
1.55	— 0.03507	1.50916	2.80	1.57971	0.56024
1.60	0.09969	1.40056	2.85	1.67322	0.42270
1.65	0.15331	1.28401	2.90	1.74164	0.26950
1.70	0.19536	1.15986	2.95	1.78218	+ 0.10594
1.75	0.22541	1.02835	3.00	+ 1.79344	— 0.06216
1.80	— 0.24316	— 0.88968			

Bahn 25.

$\xi_0 = +3.0 \quad \eta'_0 = -3.20$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.0	+ 3.00000	0.00000	0.3	+ 2.79544	— 0.92499
0.1	2.97681	— 0.31868	0.4	2.64265	1.19798
0.2	+ 2.90793	— 0.62954	0.5	+ 2.45406	— 1.44217

t	ξ	η
0.6	+ 2.23509	— 1.65209
0.7	1.99194	1.82329
0.8	1.73141	1.95236
0.9	1.46066	2.03699
1.0	1.18710	2.07596
1.1	0.91819	2.06907
1.2	+ 0.66133	— 2.01712
1.25	+ 0.53967	— 1.97473
1.30	0.42371	1.92176
1.35	0.31430	1.85853
1.40	0.21225	1.78540
1.45	0.11839	1.70275
1.50	+ 0.03348	1.61097
1.55	— 0.04175	1.51047
1.60	0.10661	1.40165
1.65	0.16045	1.28487
1.70	0.20272	1.16045
1.75	0.23298	1.02865
1.80	0.25096	0.88965
1.85	0.25664	0.74358
1.90	0.25042	0.59065
1.95	— 0.23312	— 0.43144
2.00	— 0.20591	— 0.26740
2.05	0.16965	— 0.10136
2.10	0.12408	+ 0.06270
2.15	— 0.06767	0.22054
2.20	+ 0.00149	0.36854
2.25	0.08483	0.50380
2.30	0.18279	0.62392
2.35	0.29489	0.72674
2.40	0.41987	0.81029
2.45	0.55579	0.87276
2.50	0.70019	0.91254
2.55	0.85011	0.92830
2.60	1.00219	0.91904
2.65	1.15264	0.88423
2.70	1.29737	0.82392
2.75	1.43204	0.73888
2.80	1.55224	0.63071
2.85	1.65368	0.50200
2.90	1.73251	0.35633
2.95	1.78563	0.19820
3.00	1.81101	+ 0.03284
3.05	+ 1.80788	— 0.13419

Bahn 26.

Periodische Bahn.

$\xi_0 = + 3.0 \quad \eta_0' = - 3.211729$

t	ξ	η
0.00	+ 3.00000	0.00000
0.05	2.99416	— 0.16042
0.10	2.97670	0.31985
0.15	+ 2.94773	— 0.47731
0.20	+ 2.90748	— 0.63183
0.25	2.85625	0.78247
0.30	2.79443	0.92833
0.35	+2.72247	— 1.06853

t	ξ	η
0.40	+ 2.64090	— 1.20226
0.45	2.55032	1.32873
0.50	2.45138	1.44724
0.55	2.34481	1.55713
0.60	2.23135	1.65781
0.65	2.11181	1.74874
0.70	1.98704	1.82947
0.75	1.85788	1.89961
0.80	1.72525	1.95883
0.85	1.59005	2.00688
0.90	1.45320	2.04356
0.95	1.31564	2.06878
1.00	1.17831	2.08246
1.05	1.04214	2.08462
1.10	0.90806	2.07533
1.15	0.77700	2.05472
1.20	0.64987	2.02297
1.25	0.52757	1.98032
1.30	0.41096	1.92706
1.35	0.30092	1.86350
1.40	0.19826	1.79000
1.45	0.10379	1.70694
1.50	+ 0.01828	1.61472
1.55	— 0.05752	1.51376
1.60	— 0.12294	— 1.40442
1.61	— 0.13472	— 1.38158
1.62	0.14605	1.35843
1.63	0.15694	1.33496
1.64	0.16736	1.31118
1.65	0.17733	1.28708
1.66	0.18683	1.26268
1.67	0.19587	1.23798
1.68	— 0.20444	— 1.21297
1.69	— 0.21253	— 1.18766
1.70	0.22014	1.16205
1.71	0.22727	1.13615
1.72	0.23392	1.10994
1.73	0.24008	1.08344
1.74	0.24575	1.05665
1.75	0.25093	1.02956
1.76	0.25562	1.00219
1.77	0.25981	0.97452
1.78	0.26352	0.94656
1.79	0.26672	0.91831
1.80	0.26944	0.88977
1.81	0.26166	0.86094
1.82	0.27340	0.83182
1.83	0.27465	0.80241
1.84	0.27541	0.77272
1.85	0.27570	0.74274
1.86	0.27551	0.71247
1.87	0.27485	0.68192
1.88	0.27373	0.65109
1.89	0.27216	0.61998
1.90	0.27015	0.58860
1.91	0.26770	0.55695
1.92	0.26483	0.52504
1.93	0.26154	0.49287
1.94	0.25786	0.46047
1.95	0.25378	0.42783
1.96	0.24933	0.39498
1.97	0.24452	0.37193
1.98	0.23935	0.32871
1.99	0.23384	0.29533
2.00	0.22800	0.26182
2.01	0.22184	0.22821
2.02	— 0.21535	— 0.19454

t	ξ	η	t	ξ	η
2.03	— 0.20854	— 0.16082	2.37	+ 0.28452	+ 0.79299
2.04	0.20142	0.12710	2.38	0.30809	0.81097
2.05	0.19397	0.09342	2.39	0.33213	0.82818
2.06	0.18619	0.05980	2.40	0.35662	0.84464
2.07	0.17808	— 0.02630	2.41	0.38155	0.86031
2.08	0.16963	+ 0.00707	2.42	0.40691	0.87519
2.09	0.16081	0.04025	2.43	0.43268	0.88927
2.10	0.15162	0.07322	2.44	0.45884	0.90254
2.11	0.14203	0.10595	2.45	0.48537	0.91499
2.12	0.13204	0.13840	2.46	0.51225	0.92661
2.13	0.12162	0.17053	2.47	0.53947	0.93739
2.14	0.11076	0.20233	2.48	0.56701	0.94731
2.15	0.09943	0.23376	2.49	0.59484	0.95638
2.16	0.08763	0.26480	2.50	0.62296	0.96458
2.17	0.07533	0.29543	2.51	0.65132	0.97189
2.18	0.06253	0.32562	2.52	0.68992	0.97833
2.19	0.04921	0.35535	2.53	0.70874	0.98387
2.20	0.03536	0.38461	2.54	0.73774	0.98851
2.21	0.02096	0.41337	2.55	0.76690	0.99224
2.22	— 0.00602	0.44161	2.56	0.79621	0.99506
2.23	+ 0.00947	0.46932	2.57	0.82564	0.99696
2.24	0.02552	0.49649	2.58	0.85516	0.99794
2.25	0.04214	0.52309	2.59	0.88474	0.99800
2.26	0.05932	0.54912	2.60	0.91438	0.99712
2.27	0.08706	0.57454	2.61	0.94402	0.99530
2.28	0.09536	0.59936	2.62	0.97366	0.99255
2.29	0.11423	0.62355	2.63	1.00326	0.98886
2.30	0.13365	0.64711	2.64	1.03280	0.98423
2.31	0.15362	0.67001	2.65	1.06225	0.97866
2.32	0.17413	0.69225	2.66	1.09158	0.97215
2.33	0.19517	0.71381	2.67	1.12076	0.96470
2.34	0.22674	0.73468	2.68	1.14977	0.95632
2.35	0.23883	0.75484	2.69	1.17858	0.94700
2.36	+ 0.26143	+ 0.77428	2.70	+ 1.20715	+ 0.93675

t	ξ	η	t	ξ	η
2.71	+ 1.23546	+ 0.92557	2.91	+ 1.70158	+ 0.52416
2.72	1.26348	0.91348	2.92	1.71773	0.49652
2.73	1.29118	0.90047	2.93	1.73300	0.46834
2.74	1.31853	0.88655	2.94	1.74739	0.43964
2.75	1.34550	0.87174	2.95	1.76088	0.41046
2.76	1.37206	0.85604	2.96	1.77344	0.38083
2.77	1.39818	0.83946	2.97	1.78506	0.35078
2.78	1.42383	0.82202	2.98	1.79573	0.32034
2.79	1.44899	0.80373	2.99	1.80543	0.28956
2.80	1.47361	0.78460	3.00	1.81415	0.25846
2.81	1.49768	0.76465	3.01	1.82187	0.22708
2.82	1.52116	0.74389	3.02	1.82860	0.19545
2.83	1.54403	0.72234	3.03	1.83431	0.16362
2.84	1.56625	0.70003	3.04	1.83901	0.13161
2.85	1.58781	0.67697	3.05	1.84268	0.09947
2.86	1.60866	0.65318	3.06	1.84533	0.06723
2.87	1.62880	0.62868	3.07	1.84696	0.03493
2.88	1.64818	0.60351	3.08	1.84755	+ 0.00261
2.89	1.66679	0.57768	3.09	1.84712	— 0.02970
2.90	+ 1.68460	+ 0.55122	3.10	+ 1.84567	— 0.06196

Bahn 27.

$\xi_0 = +3.0 \quad \eta'_0 = -3.22$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.00	+ 3.00000	0.00000	0.35	+ 2.72150	— 1.07123
0.05	2.99414	— 0.16083	0.40	2.63966	1.20527
0.10	2.97662	0.32067	0.45	2.54876	1.33204
0.15	2.94755	0.47853	0.50	2.44950	1.45082
0.20	2.90716	0.63345	0.55	2.34256	1.56095
0.25	2.85575	0.78447	0.60	2.22872	1.66183
0.30	+ 2.79372	— 0.93068	0.65	+ 2.10877	— 1.75295

t	ξ	η
0.70	+ 1.98357	— 1.83383
0.75	1.85398	1.90408
0.80	1.72090	1.96339
0.85	1.58524	2.01149
0.90	1.44793	2.04820
0.95	1.30991	2.07340
1.00	1.17210	2.08704
1.05	1.03546	2.08913
1.10	0.90091	2.07974
1.15	0.76939	2.05900
1.20	0.64179	2.02710
1.25	0.51903	1.98427
1.30	0.40197	1.93079
1.35	0.29148	1.86700
1.40	0.18838	1.79324
1.45	0.09349	1.70990
1.50	+ 0.00756	1.61737
1.55	— 0.06865	1.51607
1.60	0.13446	1.40637
1.65	0.18923	1.28864
1.70	0.23242	1.16318
1.75	— 0.26358	— 1.03020

t	ξ	η
1.60	— 0.13446	— 1.40637
1.62	0.15773	1.36023
1.64	0.17919	1.31282
1.66	0.19882	1.26416
1.68	0.21657	1.21428
1.70	0.23242	1.16318
1.72	0.24635	1.11088
1.74	0.25833	1.05739
1.76	0.26835	1.00272
1.78	0.27640	0.94687
1.80	— 0.28247	— 0.88984

t	ξ	η
1.82	— 0.28659	— 0.83164
1.84	0.28876	0.77227
1.86	0.28903	0.71172
1.88	0.28744	0.65001
1.90	0.28406	0.58715
1.92	0.27897	0.52318
1.94	0.27227	0.45816
1.96	0.26407	0.39218
1.98	0.25447	0.32536
2.00	0.24358	0.25788
2.02	0.23148	0.18996
2.04	0.21820	0.12185
2.06	0.20374	— 0.05385
2.08	0.18805	+ 0.01375
2.10	0.17104	0.08065
2.12	0.15257	0.14657
2.14	0.13250	0.21126
2.16	0.11070	0.27451
2.18	0.08701	0.33612
2.20	0.06134	0.39594
2.22	0.03360	0.45381
2.24	— 0.00372	0.50961
2.26	+ 0.02834	0.56322
2.28	0.06258	0.61454
2.30	0.09899	0.66346
2.32	0.13755	0.70989
2.34	0.17821	0.75373
2.36	0.22089	0.79489
2.38	0.26552	0.83330
2.40	0.31202	0.86885
2.42	0.36027	0.90148
2.44	0.41017	0.93111
2.46	0.46160	0.95766
2.48	+ 0.51442	+ 0.98107

t	ξ	η	t	ξ	η
2.50	+ 0.56850	+ 1.00127	2.86	+ 1.56444	+ 0.77946
2.52	0.62368	1.01820	2.88	1.60888	0.73548
2.54	0.67984	1.03180	2.90	1.65081	0.68865
2.56	0.73679	1.04202	2.92	1.69004	0.63912
2.58	0.79439	1.04883	2.94	1.72639	0.58707
2.60	0.85245	1.05218	2.96	1.75967	0.53265
2.62	0.91081	1.05204	2.98	1.78971	0.47608
2.64	0.96929	1.04840	3.00	1.81636	0.41756
2.66	1.02770	1.04123	3.02	1.83947	0.35732
2.68	1.08584	1.03053	3.04	1.85891	0.29559
2.70	1.14354	1.01631	3.06	1.87458	0.23262
2.72	1.20058	0.99857	3.08	1.88638	0.16869
2.74	1.25677	0.97734	3.10	1.89424	0.10404
2.76	1.31190	0.95266	3.12	1.89810	+ 0.03898
2.78	1.36577	0.92456	3.14	1.89796	— 0.02624
2.80	1.41817	0.89312	3.16	1.89380	0.09132
2.82	1.46888	0.85839	3.18	+ 1.88563	— 0.15599
2.84	+ 1.51771	+ 0.82047			

Bahn 28.

$F_0 = -2.4 \quad K = +8.5$

ψ	E	F	ξ	η
0.000	0.00000	— 2.40000	+ 5.5570	0.0000
0.002	— 0.05505	2.39997	5.5483	— 0.3008
0.004	0.11009	2.39989	5.5227	0.6005
0.006	0.16511	2.39975	5.4800	0.8982
0.008	0.22011	2.39955	5.4204	1.1929
0.010	0.27508	2.39928	5.3443	1.4837
0.012	0.33000	2.39895	5.2518	1.7694
0.014	0.38486	2.39854	5.1430	2.0491
0.016	— 0.43967	— 2.39805	+ 5.0187	— 2.3220

ψ	E	F	ξ	η
0.018	— 0.49439	— 2.39748	+ 4.8793	— 2.5870
0.020	0.54903	2.39680	4.7253	2.8433
0.022	0.60357	2.39602	4.5573	3.0900
0.024	0.65799	2.39513	4.3758	3.3263
0.026	0.71228	2.39411	4.1816	3.5512
0.028	0.76643	2.39296	3.9756	3.7641
0.030	0.82041	2.39167	3.7586	3.9644
0.032	0.87421	2.39023	3.5313	4.1514
0.034	0.92782	2.38864	3.2948	4.3244
0.036	0.98120	2.38687	3.0501	4.4831
0.038	1.03435	2.38493	2.7983	4.6269
0.040	1.08724	2.38280	2.5403	4.7556
0.042	1.13986	2.38049	2.2772	4.8689
0.044	1.19218	2.37799	2.0100	4.9667
0.046	1.24417	2.37528	1.7401	5.0486
0.048	1.29583	2.37238	1.4684	5.1151
0.050	1.34712	2.36927	1.1959	5.1660
0.052	1.39804	2.36595	0.9238	5.2015
0.054	1.44855	2.36243	0.6530	5.2220
0.056	1.49865	2.35871	0.3846	5.2277
0.058	1.54830	2.35477	+ 0.1195	5.2190
0.060	1.59750	2.35064	— 0.1413	5.1966
0.062	1.64623	2.34631	0.3972	5.1609
0.064	1.69446	2.34179	0.6473	5.1124
0.066	1.74219	2.33707	0.8909	5.0520
0.068	1.78941	2.33217	1.1275	4.9802
0.070	1.83609	2.32710	1.3563	4.8978
0.072	1.88224	2.32185	1.5770	4.8054
0.074	1.92783	2.31645	1.7890	4.7040
0.076	1.97286	2.31088	1.9923	4.5940
0.078	2.01732	2.30517	2.1862	4.4765
0.080	2.06121	2.29932	2.3709	4.3520
0.082	2.10452	2.29333	2.5459	4.2216
0.084	— 2.14725	— 2.28723	— 2.7114	— 4.0856

ψ	E	F	ξ	η
0.086	— 2.18939	— 2.28100	— 2.8671	— 3.9449
0.088	2.23094	2.27467	3.0132	3.8002
0.090	2.27190	2.26824	3.1498	3.6522
0.092	2.31227	2.26171	3.2767	3.5013
0.094	2.35205	2.25510	3.3944	3.3482
0.096	2.39124	2.24841	3.5029	3.1938
0.098	2.42985	2.24165	3.6026	3.0379
0.100	2.46787	2.23482	3.6933	2.8817
0.102	2.50532	2.22793	3.7756	2.7252
0.104	2.54218	2.22099	3.8496	2.5692
0.106	2.57848	2.21399	3.9158	2.4137
0.108	2.61421	2.20696	3.9741	2.2592
0.110	2.64937	2.19988	4.0250	2.1061
0.112	2.68398	2.19276	4.0691	1.9547
0.114	2.71804	2.18561	4.1062	1.8050
0.116	2.75155	2.17843	4.1368	1.6577
0.118	2.78453	2.17123	4.1614	1.5126
0.120	2.81696	2.16400	4.1800	1.3701
0.122	2.84887	2.15674	4.1930	1.2303
0.124	2.88026	2.14947	4.2007	1.0934
0.126	2.91113	2.14218	4.2036	0.9595
0.128	2.94150	2.13487	4.2016	0.8286
0.130	2.97135	2.12755	4.1951	0.7010
0.132	3.00071	2.12021	4.1846	0.5766
0.134	3.02958	2.11286	4.1700	0.4556
0.136	3.05797	2.10549	4.1519	0.3379
0.138	3.08587	2.09811	4.1303	0.2236
0.140	3.11330	2.09072	4.1055	0.1127
0.142	3.14026	2.08332	4.0777	— 0.0053
0.144	3.16675	2.07590	4.0473	+ 0.0987
0.146	3.19279	2.06847	4.0143	0.1992
0.148	3.21838	2.06103	3.9790	0.2964
0.150	3.24352	2.05358	3.9414	0.3901
0.152	3.26821	2.04611	3.9020	0.4804
0.154	— 3.29247	— 2.03863	— 3.8607	+ 0.5674

ψ	E	F	ξ	η
0.156	— 3.31630	— 2.03114	— 3.8179	+ 0.6511
0.158	3.33970	2.02363	3.7736	0.7315
0.160	3.36268	2.01611	3.7281	0.8087
0.162	3.38525	2.00857	3.6814	0.8828
0.164	3.40740	2.00102	3.6336	0.9538
0.166	3.42914	1.99345	3.5850	1.0216
0.168	3.45047	1.98587	3.5357	1.0865
0.170	3.47141	1.97828	3.4858	1.1484
0.172	— 3.49195	— 1.97066	— 3.4352	+ 1.2075
0.176	— 3.53187	— 1.95539	— 3.3330	+ 1.3173
0.180	3.57025	1.94004	3.2301	1.4164
0.184	3.60713	1.92463	3.1269	1.5054
0.188	3.64255	1.90916	3.0242	1.5847
0.192	3.67655	1.89362	2.9223	1.6550
0.196	3.70914	1.87801	2.8219	1.7169
0.200	3.74035	1.86234	2.7234	1.7708
0.204	3.77023	1.84662	2.6272	1.8172
0.208	3.79880	1.83084	2.5332	1.8568
0.212	3.82609	1.81501	2.4419	1.8900
0.216	3.85213	1.79914	2.3536	1.9173
0.220	3.87695	1.78323	2.2682	1.9391
0.224	3.90058	1.76728	2.1859	1.9558
0.228	3.92305	1.75130	2.1068	1.9680
0.232	3.94439	1.73531	2.0310	1.9760
0.236	3.96464	1.71930	1.9583	1.9802
0.240	3.98381	1.70329	1.8890	1.9810
0.244	4.00194	1.68727	1.8227	1.9785
0.248	4.01905	1.67127	1.7597	1.9732
0.252	4.03517	1.65528	1.6999	1.9652
0.256	4.05034	1.63931	1.6430	1.9550
0.260	4.06458	1.62337	1.5893	1.9429
0.264	— 4.07791	— 1.60746	— 1.5383	+ 1.9288

Forelagt paa Mødet den 8. Marts 1929.
Færdig fra Trykkeriet den 30. Maj 1929.

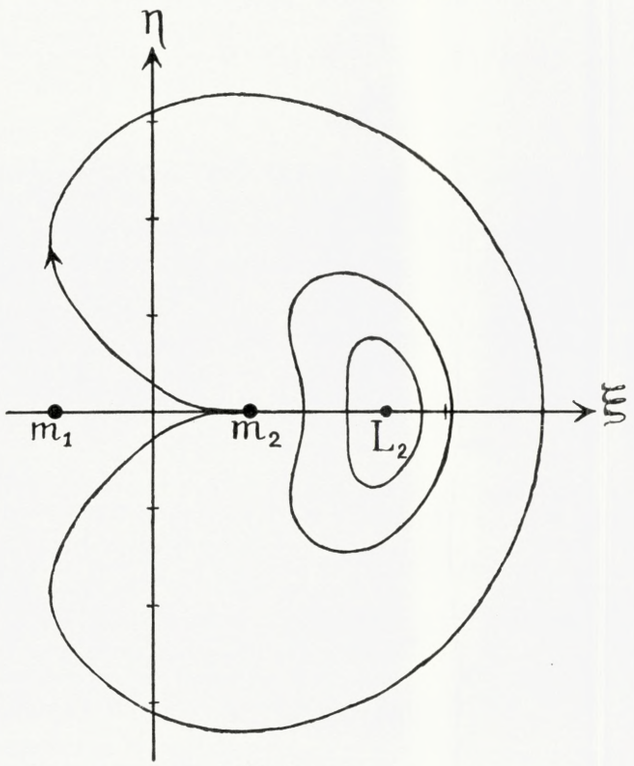


Fig. 1.

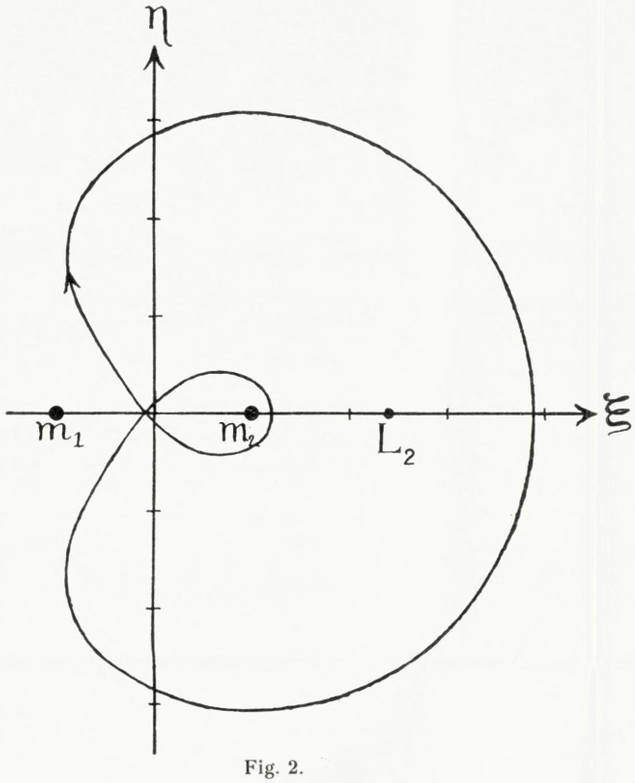


Fig. 2.

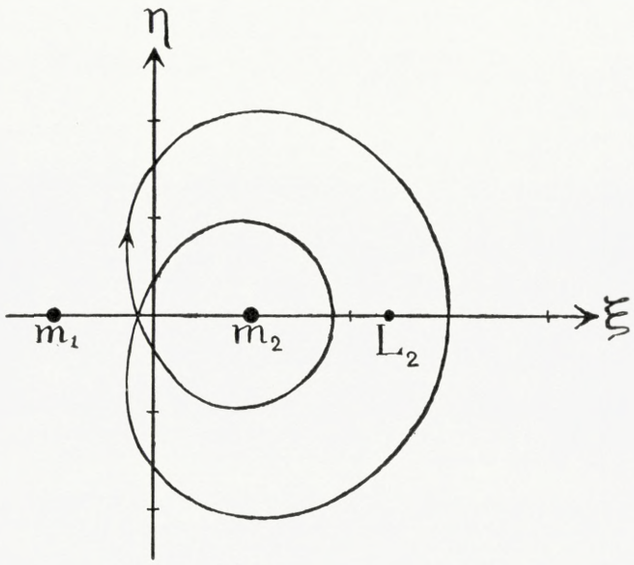


Fig. 3.

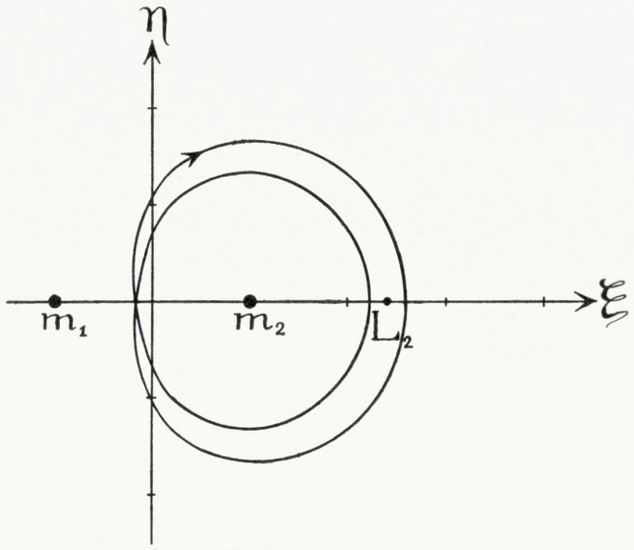


Fig. 4.

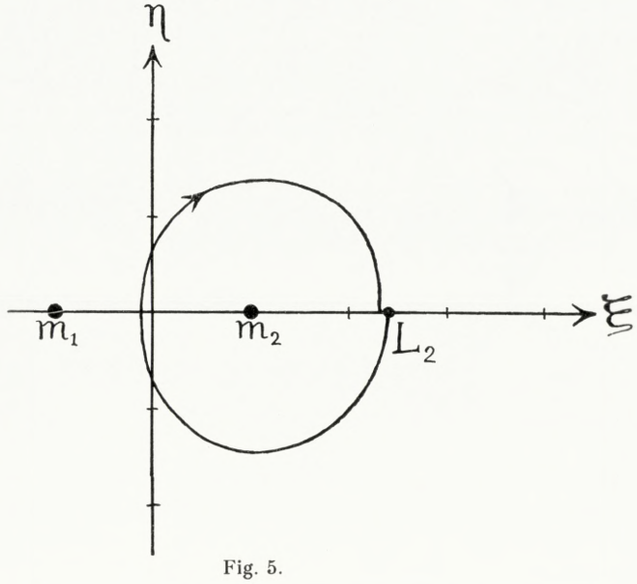


Fig. 5.

Fig. 1. Librationen um L_2 bis zur Ejektionsbahn.
Fig. 2. Bahn 2.
Fig. 3. Bahn 26.
Fig. 4. Bahn 21.
Fig. 5. Bahn 15. Nur die eine Hälfte dieser Bahn ist gezeichnet.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **IX**, 7.

PERIODISCHE BAHNEN UM L_4 (BEZW. L_5) IM PROBLÈME RESTREINT BEI BELIEBIGEM VERHÄLTNIS DER ZWEI ENDLICHEN MASSEN.

EINE VORLÄUFIGE MITTEILUNG

VON

ELIS STRÖMGREN

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1929

Die unendlich grosse Zahl von Klassen periodischer Bahnen im problème restreint, die dadurch entstehen, dass die dritte (unendlich kleine) Masse erst nach mehr als einem Umlauf ihre Bewegung in derselben Bahn wiederholt, liegen ausserhalb des Rahmens der Kopenhagener Untersuchungen.

Sobald eine Bahnklasse aber in bezug auf die eine endliche Masse, oder auf beide Massen, oder auf einen Librationspunkt, oder auf zwei Librationspunkte einfach-periodisch verläuft — während der ganzen Entwickelung der Klasse oder während eines Teiles derselben — gehört sie zu unserem Programm.

Bis vor kurzem gab es nun in unserer Übersicht über das System einfach-periodischer Bahnen zwei Lücken: erstens die Frage von der Weiterentwickelung der direkten periodischen Bahnen um eine der zwei endlichen Massen bis zu einem natürlichen Abschluss, und zweitens die Frage, ob es für alle Massenverhältnisse der zwei endlichen Massen periodische Bahnen um den Librationspunkt L_4 (bezw. L_5) gibt.

Das erstere der zwei erwähnten Probleme soll in einer folgenden Abhandlung behandelt werden, das letztere ist Gegenstand der jetzt vorliegenden Arbeit.

Seit lange war es bekannt, dass es für jedes beliebige Verhältnis der zwei endlichen Massen infinitesimale periodische Bahnen um die drei Librationspunkte L_1, L_2 und L_3

gibt, deren Entwickelung sich auf endliche Entfernungen von diesen Librationspunkten verfolgen liess. In bezug auf die Librationspunkte L_4 und L_5 lagen aber die Verhältnisse so, dass es zwar unter besonderen Bedingungen (die eine endliche Masse kleiner als etwa $^1/_{25}$ der anderen) infinitesimale periodische Lösungen um jeden dieser zwei Librationspunkte gibt, dass es aber für alle anderen Massenverhältnisse in bezug auf jeden dieser zwei Librationspunkte wohl spiralförmige, asymptotische Bahnen gibt, aber keine infinitesimalen rein periodischen Lösungen. Die spiralförmigen asymptotischen Lösungen bilden in unserem Problem ein Hauptproblem, seitdem es sich gezeigt hat (Publ. Kopenh. 47, 60 und 61), dass diese Lösungen den Schlüssel zu der Frage von dem Abschluss der allermeisten Klassen periodischer Bahnen in dem Problem abgibt.

Das Problem, ob es endliche periodische Lösungen um L_4 und L_5 gibt, ist ein paarmal in der Literatur gestreift worden. In seiner Arbeit »Periodic Orbits« behauptet Moulton, eine Anzahl solcher Bahnen berechnet zu haben, und er gibt auch numerische Resultate für 5 solche Bahnen. Seine Zahlen waren aber nicht überzeugend, da keine der 5 gerechneten Bahnen das Jacobische Integral befriedigte (bei zwei von den Bahnen fängt die Bewegung sogar im verbotenen Gebiet an, wenn man mit den von Moulton gegebenen Zahlen rechnet). Die Frage musste deshalb als unentschieden bezeichnet werden.

Seitdem die Zusammenstellung der zu L_4 (bezw. L_5) asymptotischen Bahnen (Publ. Kopenh. 61 und Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab, Mathematisk-fysiske Meddelelser, IX, 3) vorliegt, ist es nun aber leicht, zu zeigen, dass das System asymptotischer Bahnen, das schon vorher für die Systematik der periodischen Bahnen im problème

restreint so viel geleistet hat, auch die Lösung der jetzt besprochenen Frage in einfachster Weise in nuce enthält und ausserdem noch eine Fülle von anderen Anregungen zu geben, im Stande ist. Wir wollen im folgenden eine Reihe Probleme angeben, die sich ohne weiteres bei einer einfachen Betrachtung der Tafel in Publ. 61 zur Diskussion stellen.

I. Unter den zu L_4 asymptotischen Bahnen, die auf der erwähnten Tafel dargestellt sind, befinden sich zwei, No. 8 ($\eta_0 = +1.705$) und 9 ($\eta_0 = +1.700$), die nach einem halben Umlauf die η-Achse unter einem schiefen Winkel schneiden, und zwar die erstere auf dem Wege abwärts und die letztere auf dem Wege aufwärts. Zwischen diesen zwei Bahnen — also für einen Wert von η_0, der zwischen $+1.705$ und $+1.700$ liegt — muss es eine zu L_4 asymptotische Bahn geben, die die η-Achse senkrecht schneidet, eine Bahn also, die periodisch verlaufen wird, indem sie links von der η-Achse wieder, ganz symmetrisch zum ersten Teil, hinaufwandert und schliesslich spiralförmig-asymptotisch in L_4 hineingleitet. Wir haben hier also eine asymptotisch-periodische Bahn, die nur den Librationspunkt L_4 — nicht L_5 — berührt und in bezug auf die ξ-Achse unsymmetrisch ist. Ganz analog haben wir selbstverständlich eine entsprechende Bahn in bezug auf L_5 (Spiegelbild der vorigen Bahn). Der Einfachheit wegen beschränken wir uns hier auf die zu L_4 asymptotische Bahn. Alle Schlüsse können sich unmittelbar auf den Librationspunkt L_5 direkt übertragen.

Was nun diese periodische, zu L_4 asymptotische, um die ξ-Achse unsymmetrische Bahn für Stellung hat im ganzen System periodischer Bahnen, geht ohne jede Rechnung aus den allgemeinen Überlegungen in der Publika-

tion 61 hervor: Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass diese Bahn als Grenzbahn einer Klasse periodischer Bahnen aufzufassen ist, die, symmetrisch in bezug auf die η-Achse, aber unsymmetrisch in bezug auf die ξ-Achse, um L_4 laufen. Diejenigen unter diesen Bahnen, die in die Nähe von L_4 kommen, weisen oben Einbuchtungen, bezw. Spitzen und Schleifen auf, ganz wie in der Entwickelung der Klassen k, l u. s. w. (S. z. B. Publ. Kopenh. 47). Die graziöse Form der rein periodischen Bahn und der ihr am nächsten liegenden periodischen, nicht-asymptotischen Bahnen geht mit Leichtigkeit schon aus der Tafel in Publ. 61 hervor.

II. Auf der Tafel in Publ. 61 finden wir ferner die Bahn 12 ($\eta_0 = +1.737$), die angenähert senkrecht auf die η-Achse, aber doch unter einem etwas schiefen Winkel, diese Achse — auf dem Wege aufwärts — schneidet. Ein Blick auf die Tafel liess vermuten, dass es Bahnen geben wird, mit η_0-Werten etwas grösser als $+1.737$, die die η-Achse auf dem Wege abwärts unter schrägem Winkel schneiden, und eine Bahn, die die η-Achse unter einem Winkel von 90° schneidet. Auf meinen Wunsch hat Herr Lektor Bennedsen die Bahn No. 13 ($\eta_0 = +1.738$) auf der Tafel in Publ. 61 bis zum Schnitt mit der η-Achse fortgesetzt. Der Verlauf dieser Bahn bestätigte meine Vermutung, und damit ist die Existenz einer zweiten zu L_4 asymptotischen, in bezug auf die ξ-Achse unsymmetrischen, periodischen Bahn sichergestellt. Auf diese Bahn werde ich in einer späteren Abhandlung zurückkommen. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass sie als Grenzbahn einer Klasse periodischer Bahnen um L_4 aufzufassen ist.

III. Die Existenz noch einer dritten, zu L_4 — aber nicht zu L_5 — asymptotischen, periodischen Bahn schien durch die Tafel in Publ. 61 angedeutet zu sein: eine Bahn mit

η_0 etwas grösser als $+1.750$, die die η-Achse nach einem halben Umlauf unten senkrecht schneidet, und die dann symmetrisch um die η-Achse aufwärts verläuft, um schliesslich in L_4 asymptotisch von links hineinzuwandern. Um diese Bahn sicherzustellen, habe ich Herrn BENNEDSEN gebeten, die asymptotische Bahn $\eta_0 = +1.752$ zu rechnen. Die Vermutung wurde bestätigt: die neue Bahn schneidet die η-Achse auf dem Wege nach unten, und damit ist die Existenz einer Bahn ($1.750 < \eta_0 < 1.752$), die die η-Achse senkrecht schneidet, gesichert. Die nähere Untersuchung dieser Bahn und derjenigen Klasse Bahnen, zu der sie die eine Grenzbahn ist, wird in einer späteren Abhandlung erfolgen.

IV. Wir haben oben von den MOULTONschen Resultaten über eine Klasse periodischer Bahnen um L_4 (bezw. L_5) gesprochen und erwähnt, dass die in den »Periodic Orbits« gegebenen numerischen Werte in keinem der 5 Fälle dem Jacobischen Integral genügen, und dass deshalb die Schlüsse, zu denen MOULTON gekommen war, nicht überzeugend wirken konnten.

Mit Hilfe unseres Systems asymptotischer Bahnen ist es nun in der Tat möglich, mit relativer Leichtigkeit festzustellen, ob eine Bahnklasse, die der von MOULTON angedeuteten ähnlich ist, wirklich existiert, oder nicht. Auf der Tafel in Publ. 61 gab es Anzeichen dafür, dass — etwa in der Nähe der Bahn No. 19 ($\eta_0 = +1.745$) — eine zu L_4 asymptotische Bahn existieren könnte, die, nachdem sie die ξ-Achse zum zweiten Mal (diesmal in der Bewegung aufwärts) geschnitten hat, nachher um die Masse m_2 nach links umbiegt und dann die η-Achse senkrecht schneidet. Wenn eine solche Bahn existiert, ist sie sicher die Grenzbahn einer Klasse periodischer Bahnen um L_4, Bahnen mit

im grossen ganzen derselben Form wie die asymptotische Bahn selber, in der Nachbarschaft von L_4 mit Einbuchtungen, Spitzen, Schleifen .... Herr Bennedsen hat nun auf meinen Wunsch die Bahn $\eta_0 = +1.745$ (Publ. 61) fortgesetzt. Seine Resultate (Bahn 3 der vorliegenden Abhandlung) lassen nun in der Tat die Existenz der gesuchten periodischen asymptotischen Bahn als wahrscheinlich erscheinen und scheinen anzugeben, dass eine solche Bahn gerade in der Nähe von der Bahn $\eta_0 = +1.745$ liegen wird.

V. In ganz entsprechender Weise sieht es auf der Tafel in Publ. 61 so aus, als ob nicht weit von der Bahn No. 1 ($\eta_0 = +1.72$) eine zu L_4 asymptotische Bahn existieren könnte, die, nach zweimaligem Schnitt mit der ξ-Achse, oberhalb der ξ-Achse nach rechts umbiegt und die η-Achse unter rechtem Winkel schneidet. Wenn diese Bahn existiert, wird sie auch zweifellos Grenzbahn einer Klasse in bezug auf die ξ-Achse unsymmetrischer, periodischer Bahnen um L_4 bilden.

VI. Aus den Verhältnissen auf der Tafel in Publ. 61 geht hervor, dass es zwischen den Bahnen $\eta_0 = +1.738$ und $\eta_0 + 1.740$ wieder eine periodische asymptotische Bahn geben muss — natürlich mit zugehörigen periodischen Nachbarbahnen.

Nachdem diese Überlegungen nun u. A. zu dem Resultate geführt hatten, dass es nicht unwahrscheinlich ist, dass die in IV besprochenen Bahnen existieren, forderte ich Herrn Assistent Möller auf, die erwähnten Resultate von Moulton näher zu untersuchen, weil die im Paragraphen IV angedeuteten Bahnen, wenn sie existieren, eine grosse Ähnlichkeit mit den Moultonschen Bahnen haben müssen. Herr Möller hat den von Moulton begangenen Fehler heraus-

gefunden: Die MOULTONschen Bahnen scheinen tatsächlich zu existieren, in der MOULTONschen Arbeit ist aber bei allen 5 in Frage kommenden Bahnen ein unrichtiger Wert von C (der Jacobischen Konstante in der MOULTONschen Bezeichnung) in der Überschrift angegeben, wodurch das Jacobische Integral versagen musste.

Die nähere Untersuchung der Verhältnisse dieser Bahnen bleibt einer späteren Abhandlung vorbehalten.

Im folgenden werden die neuen Rechnungsresultate zusammengestellt.

Universitätssternwarte, Kopenhagen. Ende Mai 1929.

ELIS STRÖMGREN.

Bahn 1.

$\eta_0 = +1.738$

(Forts. zu Publ. 61).

ψ	E	F	ξ	η
0.52	+ 0.61356	+ 0.11004	+ 0.8225	— 0.0635
0.56	0.59802	0.25099	0.8526	0.1428
0.60	0.57890	0.39158	0.9020	0.2196
0.64	0.55724	0.53136	0.9714	0.2944
0.68	0.53460	0.66975	1.0608	0.3673
0.72	0.51322	0.80600	1.1698	0.4400
0.76	0.49600	0.93921	1.2968	0.5156
0.80	0.48654	1.06829	1.4382	0.6001
0.84	0.48912	1.19201	1.5877	0.7025
0.88	0.50848	1.30908	1.7351	0.8356
0.92	0.54955	1.41823	1.8641	1.0153
0.96	0.61701	1.51833	1.9508	1.2572
1.00	0.71484	1.60842	1.9646	1.5714
1.02	0.77608	1.64946	1.9256	1.7555
1.04	0.84586	1.68772	1.8540	1.9544
1.06	0.92428	1.72306	1.7410	2.1644
1.08	1.01135	1.75540	1.5812	2.3786
1.10	1.10692	1.78454	1.3701	2.5886
1.12	1.21072	1.81026	1.1056	2.7835
1.14	1.32224	1.83232	0.7882	2.9506
1.16	1.44084	1.85038	0.4224	3.0763
1.18	1.56556	1.86410	+ 0.0173	3.1475
1.20	1.69522	1.87310	— 0.4134	3.1529
1.22	1.82834	1.87708	0.8517	3.0855
1.24	+ 1.96324	+ 1.87576	— 1.2772	— 2.9441

Bahn 2.

$\eta_0 = +1.752$

t	ξ	η	t	ξ	η
0.0	0.00000	+ 1.75200	5.8	— 0.86101	+ 2.17084
0.2	+ 0.00570	1.75504	6.0	0.79647	2.37048
0.4	0.01270	1.75759	6.2	0.67198	2.58471
0.6	0.02095	1.75937	6.4	0.48124	2.80186
0.8	0.03034	1.76006	6.6	— 0.22058	3.00731
1.0	0.04062	1.75928	6.8	+ 0.11010	3.18447
1.2	0.05144	1.75668	7.0	0.50703	3.31572
1.4	0.06233	1.75190	7.2	0.96192	3.38361
1.6	0.07266	1.74460	7.4	1.46211	3.37203
1.8	0.08168	1.73446	7.6	1.99076	3.26756
2.0	0.08847	1.72128	7.8	2.52753	3.06049
2.2	0.09202	1.70494	8.0	3.04948	2.74593
2.4	0.09117	1.68549	8.2	3.53228	2.32442
2.6	0.08473	1.66312	8.4	3.95171	1.80237
2.8	0.07144	1.63826	8.6	4.28514	1.19191
3.0	0.05002	1.61162	8.8	4.51300	+ 0.51040
3.2	+ 0.01936	1.58420	9.0	4.61998	— 0.22055
3.4	— 0.02162	1.55730	9.2	4.59598	0.97635
3.6	0.07372	1.53274	9.4	4.43646	1.73072
3.8	0.13742	1.51252	9.6	4.14267	2.45710
4.0	0.21276	1.49910	9.8	3.72109	3.12998
4.2	0.29908	1.49520	10.0	3.18325	3.72569
4.4	0.39466	1.50372	10.2	2.54492	4.22352
4.6	0.49644	1.52778	10.4	1.82538	4.60619
4.8	0.59965	1.57063	10.6	1.04677	4.86042
5.0	0.69766	1.63575	10.8	+ 0.23315	4.97729
5.2	0.78234	1.72650	11.0	— 0.59013	4.95240
5.4	0.84435	1.84566	11.2	1.39737	4.78611
5.6	—0.87386	+ 1.99430	11.4	— 2.16324	— 4.48347

Bahn 3.

$\eta_0 = +1.745$

(Forts. zu Publ. 61).

ψ	E	F	ξ	η
0.00	+ 0.66060	+ 1.52342	+ 1.89743	— 1.34068
0.02	0.68832	1.47130	1.77036	1.31025
0.04	0.70416	1.41892	1.66706	1.25941
0.06	0.70908	1.36690	1.58547	1.19428
0.08	0.70402	1.31576	1.52289	1.11959
0.10	0.68993	1.26592	1.47637	1.03887
0.12	0.66768	1.21770	1.44305	0.95461
0.14	0.63812	1.17135	1.42021	0.86862
0.16	0.60198	1.12700	1.40543	0.78213
0.18	0.56001	1.08472	1.39652	0.69604
0.20	0.51283	1.04454	1.39153	0.61091
0.22	0.46104	1.00640	1.38873	0.52722
0.24	0.40521	0.97022	1.38657	0.44536
0.26	0.34588	0.93586	1.38372	0.36566
0.28	0.28352	0.90321	1.37905	0.28844
0.30	0.21861	0.87210	1.37156	0.21405
0.32	0.15160	0.84239	1.36051	0.14282
0.34	0.08294	0.81392	1.34529	0.07513
0.36	+ 0.01301	0.78656	1.32551	— 0.01132
0.38	— 0.05778	0.76022	1.30099	+ 0.04825
0.40	0.12908	0.73478	1.27165	0.10332
0.44	0.27178	0.68654	1.19936	0.19913
0.48	0.41266	0.64174	1.11125	0.27540
0.52	0.54968	0.60074	1.01125	0.33305
0.56	0.68134	0.56410	0.90362	0.37443
0.60	0.80664	0.53250	0.79237	0.40287
0.64	0.92508	0.50656	0.68064	0.42210
0.68	1.03656	0.48678	0.57072	0.43570
0.72	— 1.14134	+ 0.47346	+ 0.46394	+ 0.44674

ψ	E	F	ξ	η
0.76	— 1.23992	+ 0.46678	+ 0.36091	+ 0.45767
0.80	1.33302	0.46672	0.26166	0.47024
0.84	1.42147	0.47320	0.16575	0.48559
0.88	1.50616	0.48605	+ 0.07237	0.50436
0.92	1.58802	0.50509	— 0.01946	0.52676
0.96	1.66794	0.53014	0.11095	0.55271
1.00	1.74681	0.56099	0.20340	0.58176
1.04	— 1.82542	+ 0.59747	— 0.29819	+ 0.61323

Færdig fra Trykkeriet den 31. Juli 1929.